

**Neue Organomanganverbindungen
aus Mangan(II)cyclopentadienid**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

GÜNTER BURKART

aus Karlsruhe

1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0018

**Neue Organomanganverbindungen
aus Mangan(II)cyclopentadienid**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

GÜNTER BURKART

aus Karlsruhe

1985

Referent: Priv. Doz. Dr. K. Jonas

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 7.2.1985

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter der Leitung von
Herrn Priv. Doz. Dr. Klaus Jonas
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

Dem Direktor des Institutes,
Herrn Prof. Dr. Günther Wilke,
danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Priv. Doz. Dr. Klaus Jonas
danke ich herzlich für die Einführung in das Arbeitsgebiet,
für wertvolle Diskussionen und seine freundliche Unterstützung.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften
danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, für die Vermessung und die wertvollen Hinweise bei der Interpretation der Spektren und Analysen

danke ich den Herren

Dr. R. Benn, Dr. D. Henneberg, Prof. Dr. C. Krüger,

Dr. G. Schomburg, Dr. K. Seevogel

und ihren Mitarbeitern.

Frau A. Bärsch, Frau M. Hannappel und Herrn U. Nienhaus

danke ich für die tatkräftige Unterstützung

bei der Durchführung der Experimente.

Allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben,

danke ich herzlich.

für Maria

Einleitung	1
A 1. Carbonylfreie Alkyl- oder Arylmangan(II)-Komplexe - ein Überblick	4
A 2. Darstellung von Bis-Chelat-Manganverbindungen $(L_C)_2Mn$ und Untersuchungen zu deren Reaktivität (L_C = org. Chelat-Ligand)	10
A 2.1. Darstellung von <u>8</u> und <u>9</u> aus Cp_2Mn und o- $LiC_6H_4CH_2NMe_2$ bzw. $LiCH_2C_6H_4NMe_2$	10
A 2.2. Darstellung von $(C_6H_4CH_2PR_2)_2Mn$ (<u>14</u>) und (<u>15</u>) sowie $CpMn(C_6H_4CH_2PR_2)$ (<u>16</u>) und (<u>17</u>) mit $R = Cy, \phi$	14
A 2.3. Darstellung von $(NMeC_6H_4NMe_2)_2Mn$ (<u>23</u>) sowie $[CpMn(NMeC_6H_4NMe_2)]_2$ (<u>24</u>)	17
A 2.4. Darstellung von Organomangan-Jod-Verbindungen durch Komplex-synproportionierungsreaktionen	21
A 2.5. Mangan(II)-Amide und Mangan(II)-Phosphide	25
A 2.6. Überführung dimerer Manganverbindungen $[RMn(L_C)]_2$ ($R = Cp$ bzw. ϕ) in Einkernkomplexe	29
A 2.6.1. Reaktionen von $[CpMn(C_6H_4CH_2NMe_2)]_2$ (<u>10</u>) und $[CpMn(NMeC_6H_4NMe_2)]_2$ (<u>24</u>) mit LiR ($R = Me, \phi$)	30
A 2.6.2. Reaktion von <u>10</u> mit $LiCH_2C_6H_4NMe_2$	32
A 2.6.3. Reaktion von <u>10</u> und <u>37</u> mit Pyridin	33
A 2.7. Umsetzungen von Verbindungen des Typs $(L_C)_2Mn$ mit einer Lewis-Base zu höher koordinierten Verbindungen	34
A 2.8. Darstellung von $Mn(C_6H_5)_2(TMEDA)$ (<u>47</u>)	35
A 2.9. IR-spektroskopische Verfolgung einer CO-Insertionsreaktion	37
B 1. Zur Reduktion von Organomangan(II)Verbindungen	42
B 1.1. Reaktionen von Mono(cyclopentadienyl)manganverbindungen und fünfringfreien Manganverbindungen mit Alkalimetall	42
B 1.2. Reduktion von Mangan(II)cyclopentadienid	43
B 1.2.1. Umsetzung von $MnCp_2$ mit Kaliumnaphthalenid im Molverhältnis 1:1	45

B 1.2.2.	Reduktion von Cp_2Mn mit drei Moläquivalenten Kaliumnaphthalenid sowie Folgereaktionen	47
C	Hochselektive Mangan-katalysierte Cyclotrimerisation von Butadien zu ttt-Cyclododecatrien	60
D	Zusammenfassung	64
E	Experimenteller Teil	74
E 0.1.	Lösungsmittel und Ausgangsstoffe	74
E 0.2.	Elementaranalysen	74
E 0.3.	Schmelzpunkte	75
E 0.4.	Quantitative Bestimmung umgesetzter Gasvolumina bei Reaktionen mit Kohlenmonoxid	75
E 0.5.	Protolysen	75
E 0.6.	Spektroskopische Messungen	75
E 0.7.	Röntgenstrukturanalysen	76
E 0.8.	Sonstige physikalische Messungen	76
E 1.1.	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Mn}$ (<u>8</u>) aus Cp_2Mn und $\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$	77
E 1.2.	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Mn}$ (<u>8</u>) aus MnCl_2 und $\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$	78
E 2.1.	$[\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (<u>10</u>) aus <u>8</u> und Cp_2Mn	78
E 2.2.	$[\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (<u>10</u>) aus Cp_2Mn und $\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$	79
E 3.1.	$(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{Mn}$ (<u>9</u>)	79
E 3.2.	$[\text{CpMn}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_2$ (<u>11</u>)	80
E 4.1.	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(\text{O})_2)_2\text{Mn}$ (<u>14</u>)	80
E 4.2.	$\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(\text{O})_2)$ (<u>16</u>)	81
E 4.3.	Darstellung von $\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2(\text{Et}_2\text{O})$ (<u>13</u>)	82
E 4.3.1.	Cy_2PBr	82
E 4.3.2.	$\text{o-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2$	82
E 4.3.3.	$\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2(\text{Et}_2\text{O})$	83
E 4.4.	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2\text{Mn}$ (<u>15</u>)	83
E 4.5.	$\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2)$ (<u>17</u>)	84

E 5.	N-Lithio-N,N',N'-trimethyl-o-phenylen-diamin (<u>22</u>)	84
E 5.1.	o-Nitro-N,N-dimethylanilin (<u>18</u>)	84
E 5.2.	N,N-Dimethylphenylendiamin (<u>19</u>)	85
E 5.3.	o-(N,N-Dimethylamin)formanilid (<u>20</u>)	85
E 5.4.	N,N,N'-Trimethyl-o-phenylendiamin (<u>21</u>)	86
E 5.5.	N-Lithio-N,N',N'-Trimethyl-o-phenyldiamin (<u>22</u>)	86
E 6.	(NMeC ₆ H ₄ NMe ₂) ₂ Mn (<u>23</u>)	86
E 6.1.	[CpMn(NMeC ₆ H ₄ NMe ₂)] ₂ (<u>24</u>) aus <u>23</u> und Cp ₂ Mn	87
E 6.2.	[CpMn(NMeC ₆ H ₄ NMe ₂)] ₂ (<u>24</u>) aus <u>21</u> und Cp ₂ Mn	88
E 7.1.	CpMnJ(THF) ₂ (<u>27</u>)	88
E 7.2.	(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)MnJ(THF) ₂ (<u>28</u>)	89
E 7.3.	Cp(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)Mn ₂ J ₂ (<u>29</u>)	90
E 8.	CpMnN 2 (THF) ₂ (<u>33</u>)	90
E 9.	[CpMn(NHC ₆ H ₄ NMe ₂)] ₂ (<u>34</u>)	91
E 10.	Cp ₂ Mn ₃ (PCy ₂) ₄ (<u>35</u>)	92
E 11.	Reaktion von [CpMn(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)] ₂ (<u>10</u>)	92
E 11.1.	[φ Mn(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)] ₂ (<u>37</u>) aus Li φ und <u>10</u>	92
E 11.2.	(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)(Me) ₂ MnLi(TMEDA) ₂ (<u>39</u>) aus <u>10</u> und MeLi	93
E 11.2.1.	Protolyse von <u>39</u>	94
E 11.3.	(CH ₂ C ₆ H ₄ NMe ₂)(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)Mn (<u>41</u>) aus <u>10</u> und Li-CH ₂ C ₆ H ₄ NMe ₂	94
E 11.4.	CpMn(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)(C ₅ H ₅ N) (<u>42</u>) aus <u>10</u> und Pyridin	94
E 12.1.	(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)(φ) ₂ MnLi(TMEDA) ₂ (<u>38</u>) aus <u>37</u> und Li φ	95
E 12.2.	φ Mn(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂)(C ₅ H ₅ N) (<u>43</u>) aus <u>37</u> und Pyridin	96
E 13.	φ Mn(NMeC ₆ H ₄ NMe ₂) (<u>40</u>)	96
E 14.	(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂) ₂ Mn(C ₅ H ₅ N) ₂ (<u>44</u>)	97
E 15.	(NMeC ₆ H ₄ NMe ₂) ₂ Mn(C ₅ H ₅ N) (<u>45</u>)	98
E 16.	CpMn φ (TMEDA) (<u>46</u>)	98
E 16.1.	Protolyse von <u>46</u>	99
E 17.	φ ₂ Mn(TMEDA) (<u>47</u>)	99
E 17.1.	Protolyse von <u>47</u>	100

E 18.	$\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PCy})_2(\text{CO})_2\text{Mn}$ (<u>48</u>) durch Reaktion von	100
	$\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2)$ (<u>17</u>) mit CO	100
E 18.1.	Reaktionstemperatur 25°C; Reaktionszeit 26 h	100
E 18.2.	Reaktionstemperatur 45°C; Reaktionszeit 6 h	101
E 19.	$[\phi\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{Li}(\text{TMEDA})_2$ (<u>49</u>)	101
E 19.1.	Protolyse von <u>49</u>	102
E 20.	$\text{Cp}_2\text{Mn}_2[\phi_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}\phi]_3$ (<u>52</u>)	102
E 21.	$\text{KMn}(\text{C}_8\text{H}_{16})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ (<u>54</u>)	103
E 21.1.	Protolyse von <u>54</u>	104
E 21.2.	Reaktion von <u>54</u> mit Brom	104
E 21.3.	Reaktion von <u>54</u> mit CO	104
E 22.	$(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (<u>56</u>)	105
E 22.1.	Protolyse von <u>56</u>	106
E 22.2.	Reaktion von <u>56</u> mit Brom	106
E 23.	$[(\text{Me}_5\text{Cp})\text{MnC}_6\text{H}_{12}]_2$ (<u>57</u>) und $[(\text{Me}_5\text{Cp})\text{MnC}_6\text{H}_{10}]_2$ (<u>58</u>)	106
E 23.1.	Protolyse von <u>57</u>	108
E 23.2.	Reaktion von <u>57</u> mit Brom	108
E 23.3.	Protolyse von <u>58</u>	108
E 23.4.	Reaktion von <u>58</u> mit Brom	109
E 24.	$[(\text{Me}_5\text{Cp})\text{MnC}_6\text{H}_{10}]_2$ (<u>58</u>)	109
E 25.	$\phi\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{C}_8\text{H}_{12})$ (<u>68</u>)	110
E 25.1.	Protolyse von <u>68</u>	110
E 26.	Zur katalytischen Trimerisierung von Butadien	110
E 26.1.	Katalyse durch Einsatz des Filtrates aus der Reaktion von <u>9</u> mit Kaliumnaphthalenid	110
E 26.2.	Katalyse durch Einsatz von <u>in situ</u> $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Mn}$ (<u>8</u>) in Gegenwart von $\phi_3\text{P}$	111
E 26.3.	Katalyse durch Einsatz von <u>8</u> in Gegenwart von $\phi_3\text{P}$	112
E 26.4.	Katalyse durch Einsatz von <u>37</u>	113
E 26.5.	Katalyse durch Einsatz von <u>37</u> in Gegenwart von $\phi_3\text{P}$	114

E 26.6.	Katalyse durch Einsatz von <u>47</u>	115
F	Literaturverzeichnis	117
G	Spektrenanhang	122

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Ber.	berechnet
ttt-CDT	all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien
ttc-CDT	trans,trans,cis-1,5,9-Cyclododecatrien
cct-CDT	cis,cis,trans-1,5,9-Cyclododecatrien
ccc-CDT	all-cis-1,5,9-Cyclododecatrien
COO	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DVCD	cis-1,2-Divinylcyclobutan
Et	Ethyl
Gef.	gefunden
HV	Hochvakuum (10^{-3} bis 10^{-4} Torr)
IR	Infrarotspektroskopie
Kp	Siedepunkt
M _A	Alkalimetall
M _T	Übergangsmetall
Me	Methyl
MG	Molekulargewicht
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ÖV	Ölpumpenvakuum (10^{-1} bis 10^{-2} Torr)
Ø	Phenyl
R	Organylrest
Smp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
TON	Turnover Number
VCH	4-Vinylcyclohexen
WV	Wasserstrahlvakuum

Einleitung

Cp_2Mn nimmt innerhalb der homologen Reihe von Dicyclopentadienylkomplexen MCp_2 ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) eine ausgesprochene Sonderstellung ein. Die Metallocene MCp_2 mit $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ besitzen sowohl in Lösung als auch im festen Zustand Sandwichstruktur und kristallisieren monoklin¹⁾. Vom Cp_2Mn hingegen existieren eine dunkelbraune rhombische sowie eine hellorangefarbene monokline Modifikation. Beide wandeln sich bei 432 K reversibel ineinander um. Nach E. Weis und W. Bänder²⁾ liegt die dunkelbraune Modifikation des Cp_2Mn in zickzackförmigen Polymerketten vor.



Abb. 1 Kristallstruktur der dunkelbraunen Modifikation des Cp_2Mn ²⁾

Man erkennt, daß sich zwischen je zwei Manganatomen eine C_5H_5 -Brücke befindet. Außerdem ist an jedes Manganatom ein weiterer C_5H_5 -Ring zentrisch gebunden. Der Bindungsabstand dieses Ringes zum Manganatom beträgt im Mittel 241 pm. Dagegen sind die Mn-C-Abstände zu den brückenständigen Cp-Gruppen deutlich länger und ungleich (237 - 366 pm). Diese Werte können dahingehend interpretiert werden, daß die überbrückende C_5H_5 -Gruppe zum einen Mn-Atom als η^3 -Allylsystem und zum anderen Mn-Atom als η^2 -Olefinssystem gebunden ist. Die Annahme ausschließlich kovalenter Bindungen ist jedoch nicht gerechtfertigt, da hierfür kürzere Mn-C-Abstände zu erwarten wären, wie folgende Werte zeigen: Mn-C(Cp) (217 pm) im $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (Cymantren)³⁾, Mn-C(Cp) (217 pm) und Mn-C(Olefin) (217 pm) im $\text{CpMn}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_2$ ⁴⁾.

Doch nicht nur in struktureller Hinsicht, sondern auch in seinen magnetischen Eigenschaften unterscheidet sich Cp_2Mn von den oben genannten homologen Verbindungen: Allein Cp_2Mn ist antiferromagnetisch ($T_N = 134 \text{ K}$). Als Besonderheit im Vergleich zu anderen antiferromagnetischen Stoffen weist sein χ - T -Diagramm eine scharfe Diskontinuität bei 432 K auf.

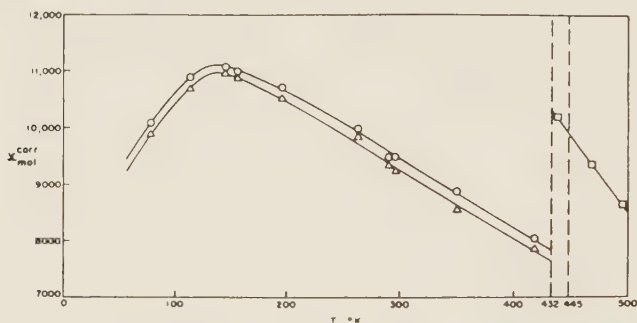


Abb. 2 Magnetische Suszeptibilität von Cp_2Mn ⁵⁾

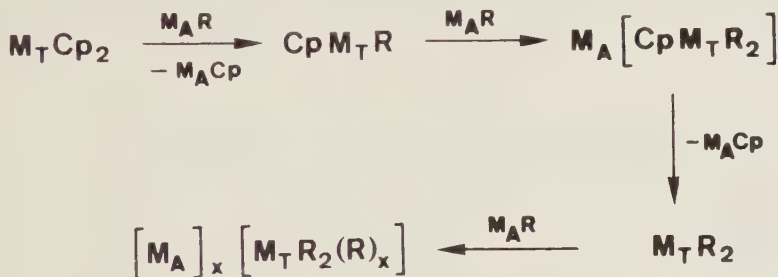
○ $H = 6050 \text{ Gaus}$; △ $H = 2600 \text{ Gaus}$

□ Hochtemperaturform von Cp_2Mn

Über magnetische Untersuchungen am reinen Cp_2Mn hinaus wurden auch an den monoklin kristallisierenden Mischkristallen von Cp_2Mg und Cp_2Mn die entsprechenden Versuche durchgeführt ^{5,6)}. Nach Abzug der bekannten diamagnetischen Suszeptibilität der Magnesium-Verbindung von den gemessenen Suszeptibilitätswerten erfüllt der Mangananteil allein das Curie'sche Gesetz mit $\mu_{\text{eff}} = 5.94 \text{ B.M.}$ entsprechend fünf ungepaarten Elektronen des Mn^{2+} -Ions. Dies weist auf einen ionogenen Bindungscharakter des Cp_2Mn hin, was durch paramagnetische Resonanzuntersuchungen von J. Voitländer und E. Schimitschek ⁷⁾ bestätigt wird und auch mit den chemischen Eigenschaften von Cp_2Mn in Einklang steht. Cp_2Mn unterliegt leicht der Hydrolyse, und die C_5H_5 -Liganden lassen sich nach M.E. Switzer und M.E. Rettig ⁸⁾ gegen C_5D_5 -Liganden austauschen, indem man Cp_2Mn in Tetrahydrofuran mit LiC_5D_5 zur Reaktion bringt. Es ist somit sinnvoll, Cp_2Mn zur Gruppe

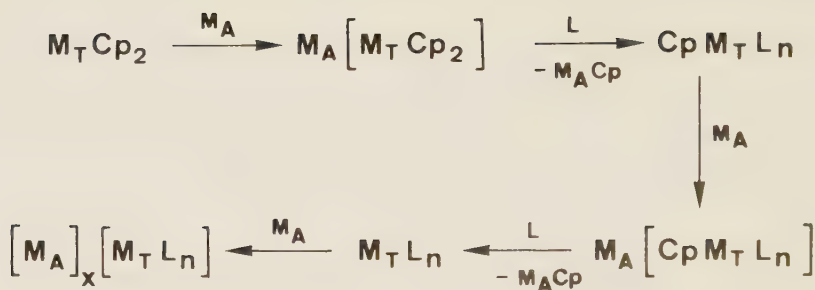
der Cyclopentadienid-Verbindungen zu zählen.

Zu Beginn der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit war außerdem bekannt, daß sich auch die Cp-Liganden bestimmter Metallocene, nämlich die von Cp_2V , Cp_2Cr und Cp_2Ni , gegen Organylgruppen hauptgruppenmetallorganischer Verbindungen austauschen lassen⁹⁾ (Metathetische Reaktionen, s. Schema I).



Schema I

Eine weitere Methode zum Abbau von Metallocenen ist durch die sogenannte reduktive Cp-Ablösung gegeben: Die Metallocene des Nickels, Cobalts, Eisens und Vanadiums konnten durch Reaktion mit Alkalimetallen M_A ($\text{M}_\text{A} = \text{Li}, \text{K}$) in Gegenwart von Komplexbildnern L ($\text{L} = \text{Olefine}, \text{Phosphane}, \text{N}_2, \text{CO}$) in Alkalimetall-freie oder Alkalimetall-enthaltende Übergangsmetallorganyle überführt werden¹⁰⁾.

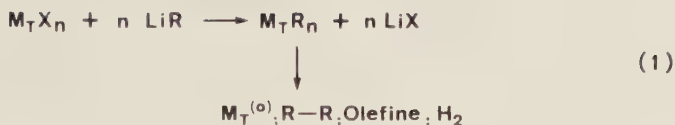


Schema II

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, inwieweit doppelte Umsetzungen von Cp_2Mn mit Hauptgruppenmetall-Organyle zur Darstellung Cp-freier wie auch Cp-enhaltender Mangan(II)-Organyle geeignet sind. Weiterhin sollte das Verhalten von Cp_2Mn gegenüber Alkalimetallen in Gegenwart von Komplexbildnern studiert werden. Darüber hinaus war es von Interesse, die Kombination von doppelter Umsetzung mit reduktiver Cp-Ablösung auf Eignung zur Synthese neuer Organomanganverbindungen zu überprüfen.

A 1. Carbonylfreie Alkyl- oder Arylmangan(II)-Komplexe - ein Überblick

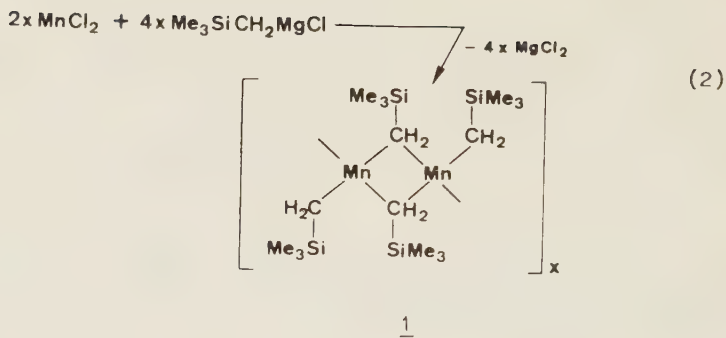
Frühe Versuche zur Darstellung stabiler Übergangsmetall-Alkyl- oder -Arylverbindungen scheiterten an deren thermischer Unbeständigkeit. So können bereits bei tiefen Temperaturen die durch Reaktion von Übergangsmetallhalogeniden mit Grignardverbindungen oder Lithiumalkylen entstandenen Organoübergangsmetallverbindungen zu elementarem Übergangsmetall sowie Kupplungsprodukten R-R und anderen Folgeprodukten wie R-H, Olefinen oder H_2 zerfallen.



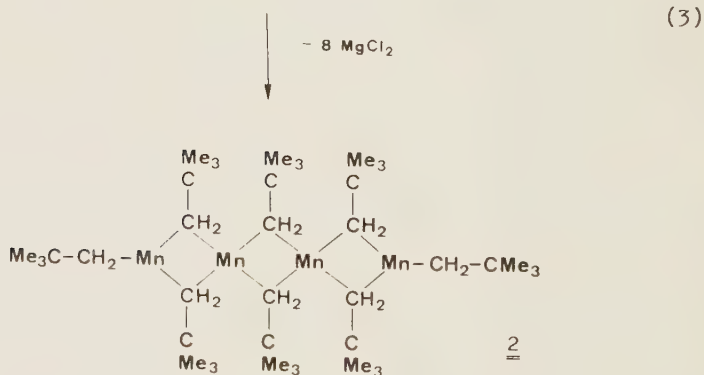
Der wichtigste Zerfallsweg von Übergangsmetallorganyle ist neben der reduktiven Eliminierung und der α - und γ -Wasserstoffeliminierung vor allem die β -Wasserstoffeliminierung.

Die Stabilisierung der Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen läßt sich in vielen Fällen durch koordinative Absättigung der Übergangsmetallatome durch Liganden wie z.B. Cp^- , CO , PR_3 erreichen. Dadurch werden die für die Zerfallsreaktionen benötigten Koordinationsstellen blockiert. Weitere Möglichkeiten, um zu stabilen Übergangsmetall-Alkylen zu gelangen, sind die Verhinderung der häufig zu beobachtenden β -Wasserstoffeliminierung sowie die Einführung sterisch anspruchsvoller Alkylgruppen¹¹⁾.

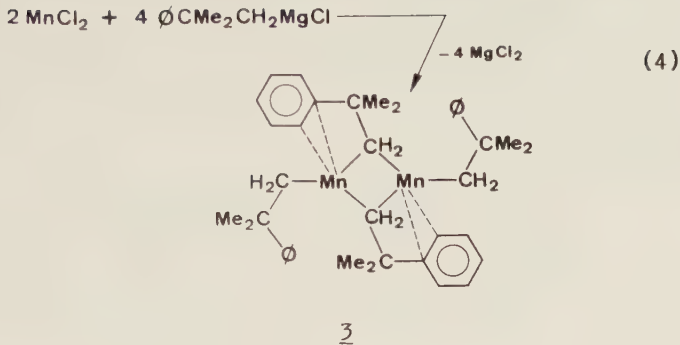
Auf die Darstellung von Mangan-Kohlenstoff- σ -Bindungen enthaltender Komplexe und die dabei auftretenden Strukturtypen soll im folgenden näher eingegangen werden. Wie Wilkinson et al. zeigen konnten¹²⁾, führen Umsetzungen von MnCl_2 mit Grignardverbindungen, deren Organylgruppen keine β -Wasserstoffatome aufweisen, zu thermisch stabilen Verbindungen. So erhielten sie durch Reaktion von MnCl_2 mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ ein polymeres Mangan-Alkyl.



In 1 sind die Manganatome alkylüberbrückt und besitzen tetraedrische Koordinationsgeometrie. Ebenfalls zu einer alkylüberbrückten, jedoch tetrameren Verbindung führt die Umsetzung von MnCl_2 mit Neopentylgrignard-Verbindung.



Die Darstellung einer dimeren Mangan-Alkylverbindung gelingt durch Reaktion von MnCl_2 mit $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{MgCl}$.



Auch in 3 sind die Mn-Atome alkylüberbrückt. Zusätzlich tritt noch jeweils der Phenylkern der überbrückenden Neophylgruppe mit einem Manganatom in Wechselwirkung.

Weiterhin konnten Wilkinson et al. zeigen¹³⁾, daß die Umsetzung polymerer und dimerer Manganalkyle mit Lewisbasen zu zweikernigen oder einkernigen Alkylverbindungen führt. So erhält man z.B. durch Reaktion von 1 mit stöchiometrischen Mengen an $\text{PMe}\phi_2$ das Phosphan-Addukt der entsprechenden dimeren Alkylverbindung.

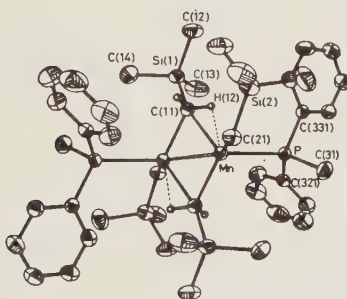
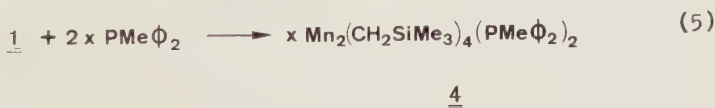
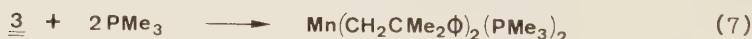


Abb. 3 Kristallstruktur von 4¹³⁾

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der zentrosymmetrischen Verbindung 4 weisen auf eine Wechselwirkung zwischen den Manganatomen und den Wasserstoffatomen der Methylengruppen hin. Die Reaktion von 1 mit TMEDA führt dagegen zur monomeren Alkylverbindung 5 und die von 3 mit PMe_3 ebenfalls zu einem Einkernkomplex 6.



5



6

Laut Röntgenstrukturanalyse besitzt das Manganatom in Verbindung 6 eine verzerrt tetraedrische Koordination.

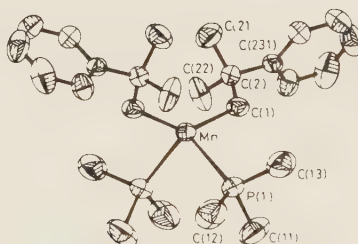


Abb. 4 Kristallstruktur von 6 ¹³⁾

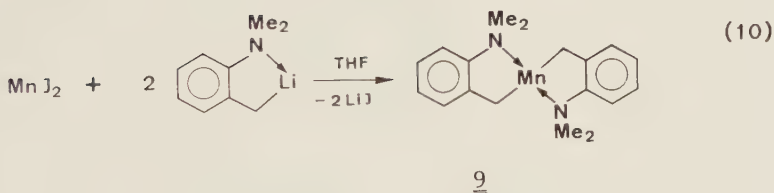
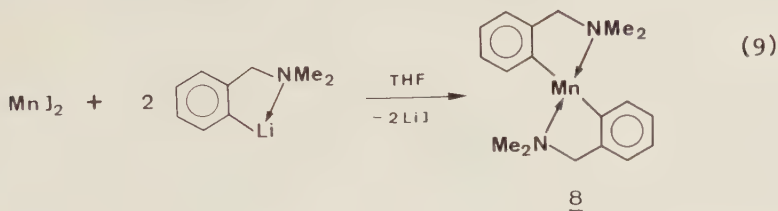
Durch Reaktion von Lithiumalkylen mit mehrkernigen Manganalkylen erhält man ebenfalls monomere Alkylverbindungen, die in Form von at-Komplexen anfallen. So reagiert 1 mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ zum tetraedrischen at-Komplex 7.



7

1977 berichteten L.E. Manzer und L.J. Guggenberger¹⁴⁾ über eine weitere Möglich-

keit zur Darstellung stabiler Organomanganverbindungen. Durch doppelte Umsetzung von MnJ_2 mit speziellen Lithiumorganylen konnten sie Manganverbindungen herstellen, an deren Manganatome jeweils zwei gleiche Chelat-Liganden gebunden sind.

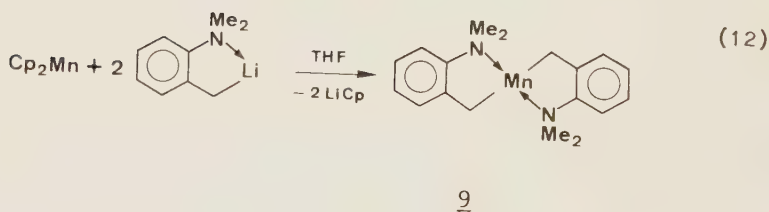
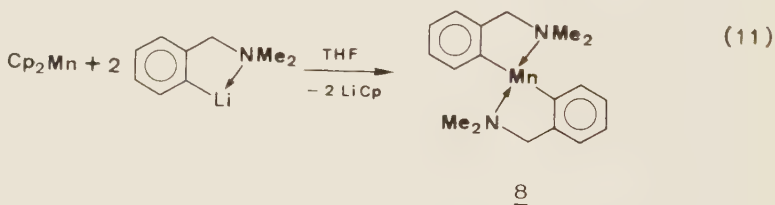


Aufgrund der schon in der Einleitung erwähnten Möglichkeit des successiven Ring-austausches am Cp_2Mn sowie seines ionogenen Charakters wegen sollte es möglich sein für diese Reaktionen auch von Mangandicyclopentadienid auszugehen. Um dies zu überprüfen, wurde zur Synthese der Verbindungen 8 und 9 MnJ_2 durch Cp_2Mn ersetzt.

A 2. Darstellung von Bis-Chelat-Manganverbindungen $(L_C)_2Mn$ und
Untersuchungen zu deren Reaktivität (L_C = org. Chelat-Ligand)

A 2.1. Darstellung von 8 und 9 aus Cp_2Mn und $o-LiC_6H_4CH_2NMe_2$
bzw. $LiCH_2C_6H_4NMe_2$

Es zeigte sich, daß die Darstellung von 8 und 9 auch gelingt, wenn man Cp_2Mn an-
stelle von MnJ_2 mit den entsprechenden Lithiumorganen umsetzt.



Das o-Lithio-N,N-dimethylbenzylamin läßt sich in hoher Ausbeute leicht durch
Orthometallierung von N,N-Dimethylbenzylamin mit n-Butyllithium darstellen¹⁵⁾.
Ebenfalls durch Lithierung mit n-Butyllithium wird $LiCH_2C_6H_4NMe_2$ ¹⁶⁾ aus dem
nach S. Hünig synthetisierten N,N-Dimethyl-o-toluidin¹⁷⁾ gewonnen.

Während Verbindung 8 monomer ist (Ber. 323; Gef. 338; kryoskopisch in C_6H_6) und
somit das Manganatom wahrscheinlich tetraedrische Koordinationsgeometrie auf-
weist, liegt 9 nach Untersuchungen von L.E. Manzer und L.J. Guggenberger in
benzolischer Lösung als Gemisch von Monomeren und Dimeren und in fester Form als

Zweikernkomplex vor¹⁴⁾. Nach Ausweis der Röntgenstrukturanalyse sind von den vier Liganden des Zweikernkomplexes zwei sowohl Brücken- als auch Chelatliganden. Die beiden anderen Liganden, von denen nur einer chelatisierend wirkt, sind terminal gebunden.

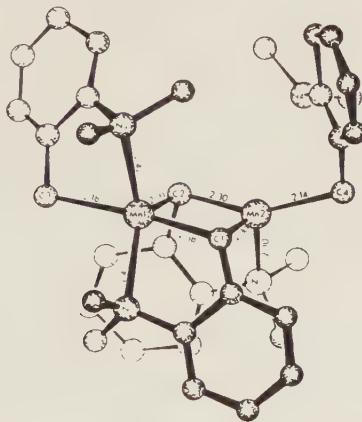
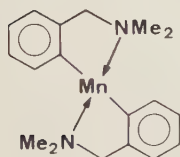


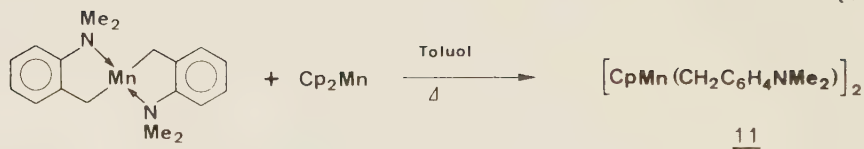
Abb. 5 Kristallstruktur von 9 ¹⁴⁾

Im Laufe weiterer Untersuchungen zeigte es sich, daß die Umsetzung beider Verbindungen mit jeweils einem Äquivalent Cp_2Mn zu neuen Verbindungen führt, bei denen jetzt neben einem Chelatliganden eine C_5H_5 -Gruppe an das Metall gebunden ist.



(13)

(14)



Nach den Ergebnissen kryoskopischer Molmassenbestimmungen liegen 10 und 11 in Lösung dimer vor (10: Ber. 508, Gef. 501; 11: Ber. 508, Gef. 486; kryoskopisch in C_6H_6); die Struktur von 10 wurde röntgenographisch aufgeklärt. Die Koordinationsgeometrie der Manganatome ist annähernd tetraedrisch, wobei die Koordinationsstellen des Mangans vom Cp-Ring, einem Brückenkohlenstoff-Atom und einem endständigen Stickstoff-Atom besetzt werden. Die Cp-Ringe sind η^5 -gebunden, doch sind die Bindungsabstände der Ringkohlenstoffe zu den Manganatomen ungleich.

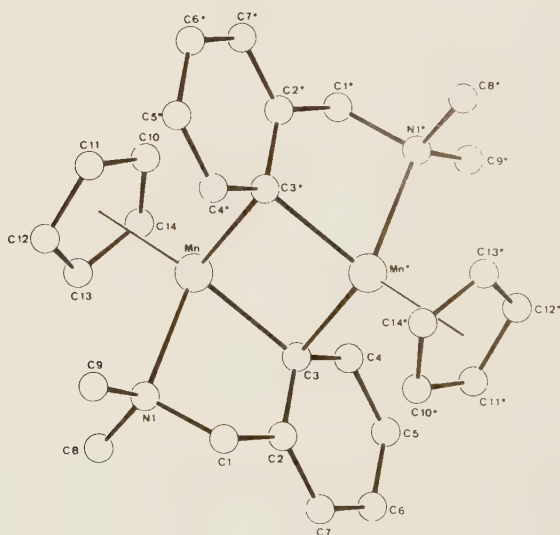


Abb. 6 Kristallstruktur von 10

Der Unterschied zwischen dem längsten und dem kürzesten Abstand beträgt etwa 20 pm. Der Diederwinkel zwischen der von den sechs Kohlenstoffatomen des Phenylrings aufgespannten Ebene und der von den Manganatomen und den überbrückenden Kohlenstoffatomen gebildeten Ebene beträgt $95,7^\circ$. Die Manganverbindung unterscheidet sich in ihrem Aufbau deutlich von der entsprechenden Chromverbindung $\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)^{18)$, die als einkerniger Halbsandwich-Komplex vorliegt.

In Anlehnung an die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von 9 und 10 sollten im Zweikernkomplex 11 die Manganatome ebenfalls tetraedrische Koordinationsgeometrie aufweisen und von den Methylengruppen der zwei Aminliganden überbrückt sein.

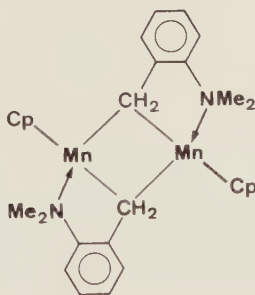
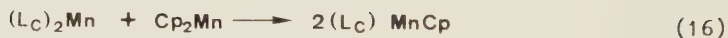
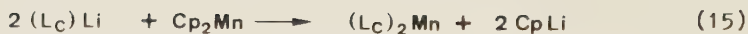


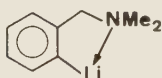
Abb. 7 Strukturvorschlag für 11

In den vorangegangenen Abschnitten ist anhand der Verbindungen 8 und 9 gezeigt worden, daß Cp_2Mn als Ausgangsmaterial zur Synthese von $(\text{L}_\text{C})_2\text{Mn}$ -Verbindungen in hohem Maße geeignet ist. Darüber hinaus konnten 8 und 9 zur Darstellung von Mangankomplexen der allgemeinen Form $\text{CpMn}(\text{L}_\text{C})$ (10) und (11) eingesetzt werden.

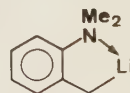
Faßt man die Gleichungen (11) und (12) sowie (13) und (14) zusammen, so läßt sich allgemein schreiben:



Die durch Gleichung (16) wiedergegebene Umsetzung bezeichnet man als Komplex-Synproportionierung. Nachdem zur Darstellung von 8 und 9 bzw. 10 und 11 lithiumorganische Verbindungen vom Typ I bzw. II

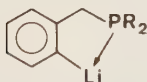


I



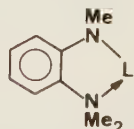
II

erfolgreich Verwendung gefunden hatten, sollte nach dem gleichen Verfahren versucht werden, mit Hilfe ortholithiierter Phosphane des Typs III sowie des Lithium-Amids vom Typ IV zu analog aufgebauten Mangankomplexen zu gelangen.



R = $\emptyset$, Cy

III

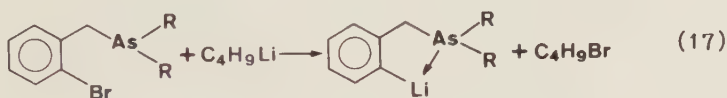


IV

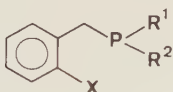
A 2.2. Darstellung von $(C_6H_4CH_2PR_2)_2Mn$ (14) und (15) sowie $CpMn(C_6H_4CH_2PR_2)$ (16) und (17) mit R = Cy, $\emptyset$

Die für die Synthese der Mangankomplexe 14 - 17 notwendigen lithiumorganischen

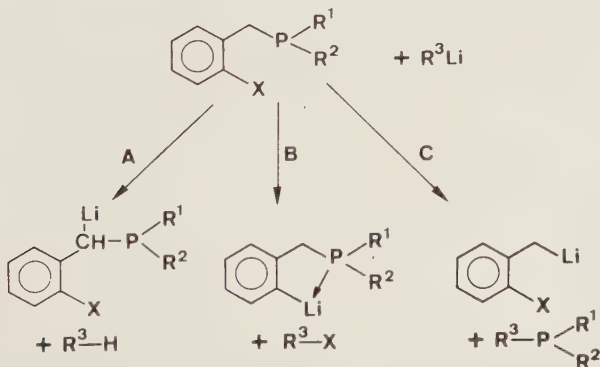
Verbindungen vom Typ III lassen sich, wie Aquiar et al.¹⁹⁾ zeigen konnten, nicht durch Ortholithiierung der entsprechenden Phosphane erhalten. Jedoch ist wie im Falle des o-Brombenzyl dimethylarsans²⁰⁾ ein Metall-Halogen-Austausch für das in ortho-Stellung halogenierte Phosphan möglich.



Über Reaktionen von Benzylphosphanen der allgemeinen Formel

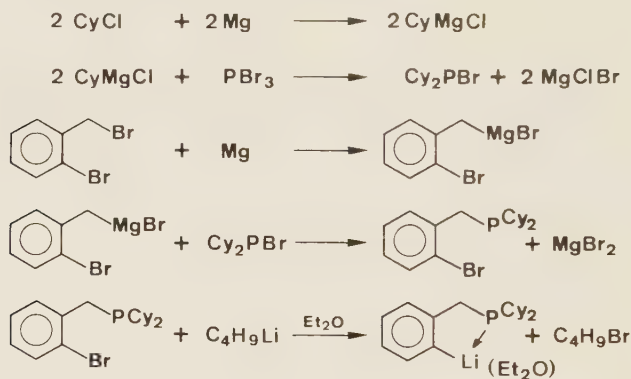


mit lithiumorganischen Verbindungen berichteten 1978 K. Issleib und H.-P. Abicht²¹⁾. In Abhängigkeit von den Substituenten X, R¹ bzw. R² konnten entweder eine α-Metallierung (A), ein Metall-Halogen austausch (B) oder ein nucleophiler Angriff der metallorganischen Base am Phosphor (C) beobachtet werden.



Schema III

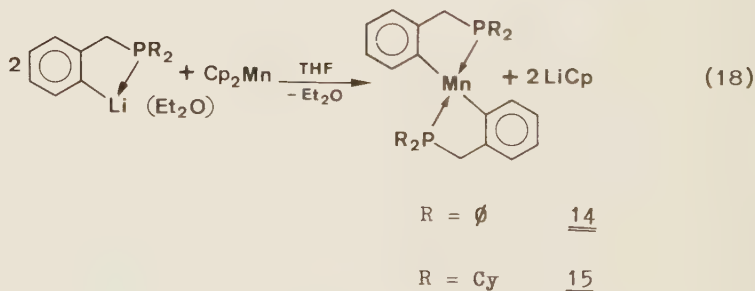
Für $X = \text{Br}$ wurde jedoch unabhängig von der Art der organischen Reste R^1 und R^2 ausschließlich die ortholithiierte Verbindung erhalten. So konnte durch eine Variante der von K. Issleib und H.-P. Abicht für $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}\phi_2$ (12) entwickelten Methode²²⁾ $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2$ (13) dargestellt werden.



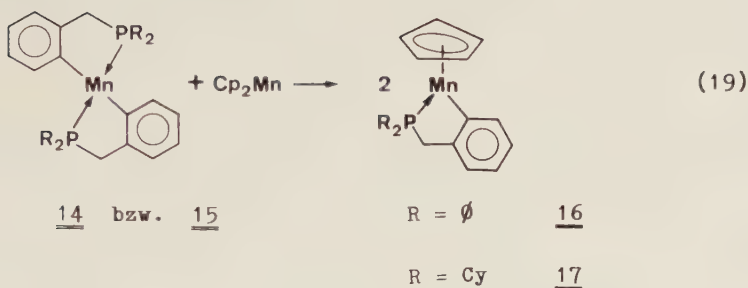
Schema IV

13

Die doppelte Umsetzung von Cp_2Mn mit 12 und 13 im Molverhältnis 1:2 führt zu den Bis-Chelatphosphan-Verbindungen 14 bzw. 15, die in Form hellbrauner Kristalle anfallen.



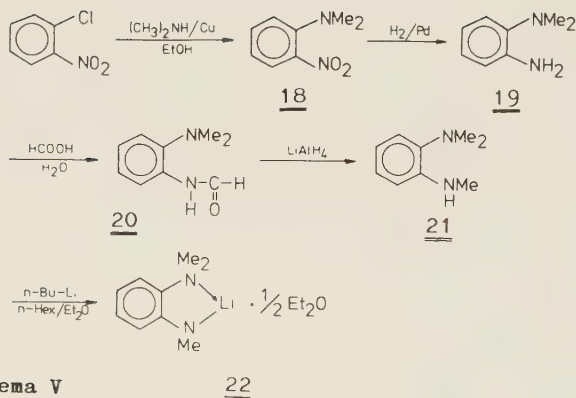
Durch Komplexsynproportionierungsreaktionen lassen sich anschließend aus 14 bzw. 15 und Cp_2Mn die Halbsandwich-Komplexe 16 und 17 herstellen.



In benzolischer Lösung liegt 17 monomer vor (Ber. 407; Gef. 407); möglicherweise gilt dies auch für 16.

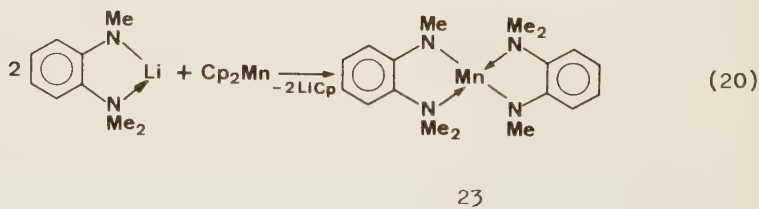
A 2.3. Darstellung von $(\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{Mn}$ (23) sowie $[\text{CpMn}(\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_2$ (24)

Die zur Darstellung von 23 und 24 notwendige Lithiumverbindung 22 (Typ IV) erhielt man durch eine fünfstufige Synthese. Bis auf die letzte Stufe ist jede für sich in der Literatur beschrieben worden. H.J. Klocke hat jedoch zum ersten Mal über die Synthese in zusammenhängender Form berichtet¹⁸⁾. Da aber auch die Amine der zweiten und vierten Stufe zur Darstellung neuer Manganverbindungen Verwendung fanden, worauf im Kapitel A 2.5. näher eingegangen wird, erscheint es angebracht, nochmals über diese Synthese kurz zu berichten.



o-Nitrochlorobenzol wird in einem Autoklaven bei 120°C mit Dimethylamin in o-Nitro-N,N-Dimethylanilin überführt²³⁾. Als Katalysator dient Cu-Pulver. Die Nitrogruppe wird durch Wasserstoff mit Hilfe eines Pd-Katalysators reduziert²⁴⁾. Durch Reaktion des Amins 19 mit Ameisensäure erhält man das Formamid 20²⁵⁾; dessen Reduktion mit LiAlH₄ führt zum Amin 21²⁶⁾. Die Metallierung zum Amid 22 erfolgt in etherischer Lösung mit n-Butyllithium. 22 fällt in Form eines farblosen Pulvers an.

Setzt man das Lithium-Amid 22 mit Cp₂Mn im Molverhältnis 2:1 um, so entsteht das Mangan(II)amid 23.



Die in Form hellgrüner Kristalle anfallende Verbindung kann als Stickstoffana-

loges zu 9 aufgefaßt werden. Wie 9 liegt auch 23 in benzolischer Lösung sowohl monomer als auch dimer vor (Ber. 353, Gef. 480; kryoskopisch in C_6H_6).

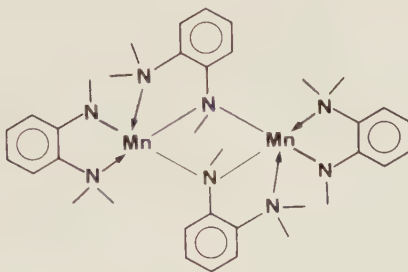
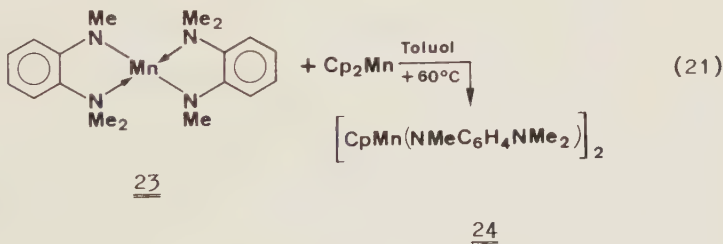


Abb. 8 Strukturvorschlag für dimeres 23

Durch Komplexsynproportionierungsreaktion von 23 mit Cp_2Mn erhält man das Manganimid 24.



Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß im Gegensatz zur entsprechenden Chromverbindung 25¹⁸⁾ die Manganverbindung 24 im festen Zustand dimer vorliegt.

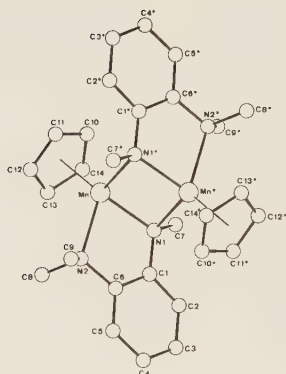


Abb. 9 Kristallstruktur von 24

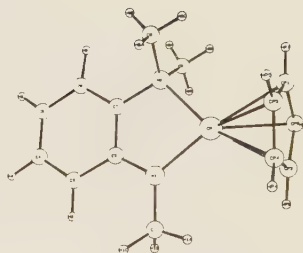
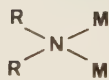


Abb. 10 Kristallstruktur von 25

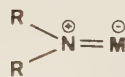
Für alle drei Verbindungen 23, 24 sowie 25 ist eine Übergangsmetall-Amid-Bindung charakteristisch. Allgemein lassen sich drei Möglichkeiten von Metall-Amid-Bindungen unterscheiden²⁷⁾.



(A)



(B)



(C)

Möglichkeit (A) beschreibt eine Metall-Stickstoff- σ -Bindung, wobei der Stickstoff sp^3 -hybridisiert vorliegt und über ein freies Elektronenpaar verfügt. Dieses kann, wenn sterische Faktoren es erlauben, zur Ausbildung von Amidbrücken beitragen (B). Dabei bleibt die Konfiguration am Stickstoff jedoch erhalten. Eine dritte Möglichkeit der Amidbindung besteht darin, daß Stickstoff und das Metallatom über eine σ -Bindung und zusätzlich über eine π -Bindung verknüpft werden (C). In diesem Fall ist der Stickstoff trigonal planar koordiniert.

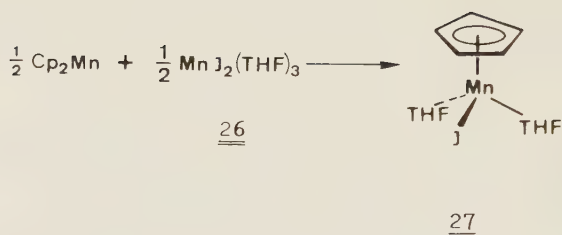
Mit Hilfe dieser Modelle ist es möglich, den unterschiedlichen Aufbau der CpMn- und CpCr-Verbindungen 24 und 25 zu diskutieren.

Wie aus Abbildung 9 zu erkennen ist, werden die Manganatome in 24 von den Amidstickstoffen N 1 und N 1* überbrückt. Die Koordinationsgeometrie der Manganatome kann als pseudo-tetraedrisch beschrieben werden. Die vier Koordinationsstellen z.B. des Mn* werden durch N 2*, N 1, N 1* und den Mittelpunkt des Cp-Liganden eingenommen. Die Winkel $\angle C1N1C7$, $\angle C1N1Mn$, $\angle MnN1Mn^*$ und $\angle MnN1C7$, die 112.0°, 114.8°, 85.7° und 120.2° betragen, lassen für den Amidstickstoff eine verzerrt tetraedrische Koordination zu. Im Gegensatz dazu ist in der Chromverbindung 25 (Abb. 10) der Amidstickstoff trigonal planar koordiniert. In der Manganverbindung ist somit die Bindungsmöglichkeit (B), in der Chromverbindung die Möglichkeit (C) verwirklicht.

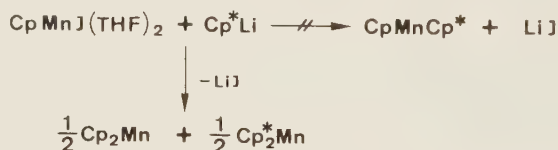
A 2.4. Darstellung von Organomangan-Jod-Verbindungen durch Komplex-synproportionierungsreaktionen

In den vorangegangenen Abschnitten konnte dargelegt werden, daß die Komplexsynproportionierungsreaktion eine Methode zur Synthese von Manganverbindungen der allgemeinen Form $CpMn(L_c)$ darstellt. Weitere Anwendung dieses Reaktionsprinzips unter Verwendung von $MnJ_2(THF)_3$ (26) führte zur Darstellung neuartiger Organomangan-Jod-Verbindungen.

So erhält man durch Umsetzung von Cp_2Mn mit 26, welches nach Duclliez²⁸⁾ aus den Elementen in Et_2O dargestellt werden kann, den Halbsandwich-Komplex 27 in Form türkisfarbener Kristalle.

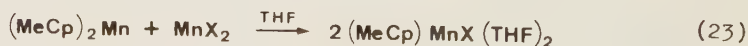


Versuche, durch Umsetzung von 27 mit Cp^*Li unter verschiedenen Reaktionsbedingungen den Sandwichkomplex CpCp^*Mn darzustellen, blieben erfolglos. Man isolierte stets neben LiI ein Gemisch aus Cp_2Mn und Cp_2^*Mn .



Schema VI

Unabhängig hiervon berichteten vor kurzem F.H. Köhler et al.²⁹⁾ ebenfalls über Halogen-Mangan-Halbsandwichkomplexe. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden u.a. verschiedene Manganhalogenide mit Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)mangan umgesetzt.

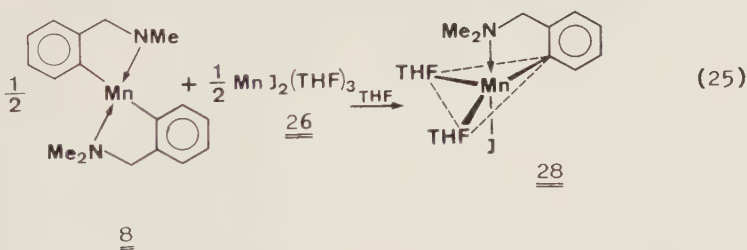


Durch Verdrängung der THF-Liganden mit Triethylphosphan fielen die entsprechenden Phosphankomplexe in Form von Zweikernkomplexen an:

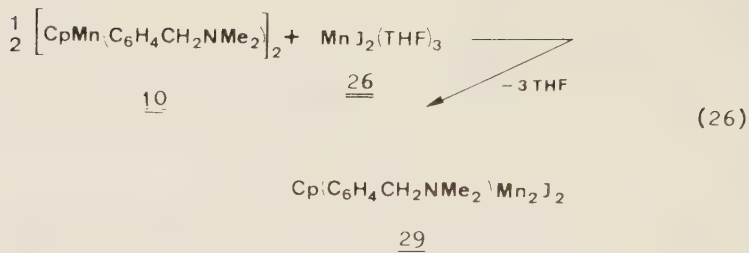


Die von den Autoren geäußerte Vermutung, daß auch die THF-Komplexe in dimerer Form vorliegen, konnte durch eigene Untersuchungen am Beispiel der Organomangan-Jod-Verbindung 27 nicht bestätigt werden (Ber. 391, Gef. 315, kryoskopisch in C_6H_6).

Das Konzept der Komplexsynproportionierungsreaktion ist jedoch nicht nur auf Umsetzungen von Manganhalogeniden MnX_2 mit Cp_2Mn bzw. $(MeCp)_2Mn$ beschränkt, wie im folgenden dargestellt wird. Vielmehr gelingt es, durch Verwendung von Verbindungen des Typs $(L_C)_2Mn$ und $CpMn(L_C)$ zu neuartigen Organomangan-Halogenverbindungen zu gelangen. So reagiert $(C_6H_4CH_2NMe_2)_2Mn$ (8) mit $MnJ_2(THF)_3$ (26) in THF bei RT zu der monomeren, in Form blaßgrüner Kristalle anfallenden Verbindung 28 (Ber. 460, Gef. 416; kryoskopisch in C_6H_6).



Die Koordinationsgeometrie des Mangans im kristallinen 28 ist wahrscheinlich trigonal bipyramidal oder quadratisch pyramidal; im Zweikernkomplex 9 beobachtet man für eines der beiden Manganatome eine trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie. Durch Zugabe von $MnJ_2(THF)_3$ (26) zu rotkristallinem $[CpMn(C_6H_4CH_2NMe_2)]_2$ (10) erhält man eine rote, feinkristalline Substanz, die nach den Werten der Elementaranalyse Stickstoff, Mangan und Jod im Verhältnis 1:2:2 enthält.



Der Nachweis, daß eine Reaktion tatsächlich stattgefunden hat, das isolierte Produkt also nicht aus einer Mischung von 10 und 26 besteht, stützt sich auf IR-spektroskopische Untersuchungen. Wie Tabelle A zeigt, unterscheiden sich sowohl die Bandenlagen als auch die dazugehörigen Intensitäten von 29 deutlich von denen der Verbindungen 10 und 26. Demgegenüber läßt sich das IR-Spektrum des Gemisches als Addition der IR-Spektren beider Verbindungen deuten.

<u>10</u>	<u>26</u>	<u>29</u>	<u>10 und 26</u>
	746 (0.91)		746 (0.91)
	761 (1.00)	748 (1.00)	761 (1.00)
	1438 (0.19)	765 (0.92)	1438 (0.19)
1444 (0.27)		1440 (0.29)	1444 (0.27)
1455 (0.28)		1457 (0.44)	1455 (0.28)
	1465 (0.37)		1465 (0.37)
1469 (0.13)			1469 (0.13)

Tabelle A Einige charakteristische Schwingungen im Cp-Bereich und im Bereich der aliphatischen C-H (Deformation) sowie deren relative Intensitäten

Aufgrund dieser Ergebnisse liegt 29 wahrscheinlich in Form eines jodüberbrückten Zweikernkomplexes vor, in dem das eine Manganatom die Cp-Gruppe trägt und am anderen Manganatom der Chelatligand gebunden ist.

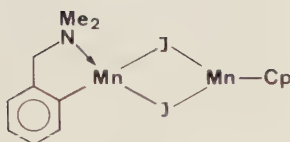
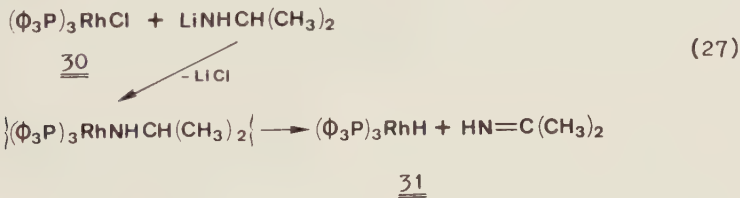


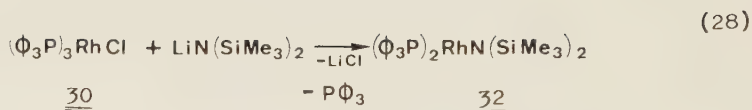
Abb. 11 Strukturvorschlag für 29

A 2.5. Mangan(II)-Amide und Mangan(II)-Phosphide

Wie in Abschnitt A 1. erwähnt, ist die β -Wasserstoffeliminierung bei Übergangsmetallalkylen häufig zu beobachten. Über Experimente, die solche Zerfallsreaktionen auch bei Übergangsmetallamiden belegen, berichteten S.E. Diamond und F. Mares 1977³⁰⁾. So führt zum Beispiel die Umsetzung von $(\Phi_3P)_3RhCl$ (30) mit $LiNHCHMe_2$ zu dem Rhodiumhydrid 31.



Das Imin wurde hierbei nach Hydrolyse in Form von Aceton nachgewiesen. Durch Übertragung des Wilkinson'schen Stabilisierungskonzepts für Übergangsmetallalkyle auf Übergangsmetallamide konnten Zerfallsreaktionen verhindert werden. So erhält man durch Reaktion von 30 mit $LiN(SiMe_3)_2$ das Rhodiumamid 32.



Unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes konnte eine Reihe von Übergangsmetallamiden im wesentlichen auf folgenden drei Wegen dargestellt werden³¹⁾.

a) Durch Reaktion von Metallhalogeniden mit Aminen



b) Durch Transaminierung



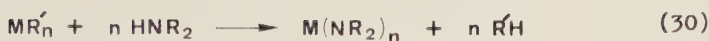
c) Durch doppelte Umsetzung von Metallhalogeniden mit Alkalimetall-Alkylamiden



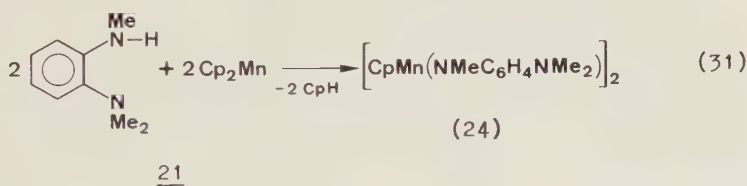
Nach Methode c) gelang H. Bürger und U. Wannagat 1964³²⁾ erstmalig die Synthese eines Mangan(II)-Diamids.



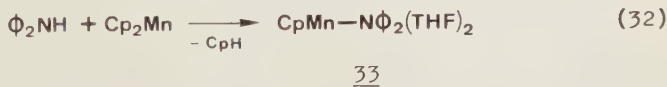
Eigene Versuche zeigten, daß auch die zur Darstellung von Übergangsmetallamiden bislang kaum beachtete Methode, nämlich die Aminolyse (Gl. 30), für die Synthese von Mangan(II)-Amiden herangezogen werden kann. Die Methode der Aminolyse ist bezüglich der Aufarbeitung völlig problemlos, da der hierbei entstehende Kohlenwasserstoff einfach und quantitativ vom Amid abzutrennen ist.



So konnte durch Umsetzung von Cp_2Mn mit unterschiedlichen Aminen eine Reihe von $CpMn(II)$ -Amid-Verbindungen dargestellt werden. Durch Reaktion des primären, bifunktionellen Amins 21 mit Cp_2Mn in Toluol bei $60^\circ C$ erhält man die bereits beschriebene Verbindung 24 auf wesentlich einfachere Weise.



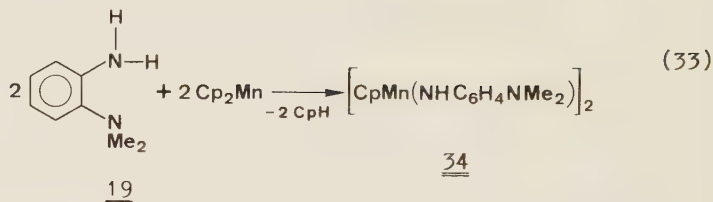
Aufgrund der Schwerlöslichkeit von 24 in Toluol bei RT erfolgte die Abtrennung von Cyclopentadien quantitativ allein durch Filtration. Die Aminolyse von Cp_2Mn führt jedoch nicht nur mit einem 1,4-bifunktionellen Amin zu einer stabilen Verbindung. Vielmehr gelingt auch die Darstellung einer einfachen Amidverbindung durch Aminolyse mit Diphenylamin.



Die in Form türkisfarbener Kristalle anfallende Verbindung 33 ist in benzolischer Lösung monomer (Ber. 432, Gef. 410; kryoskopisch C_6H_6).

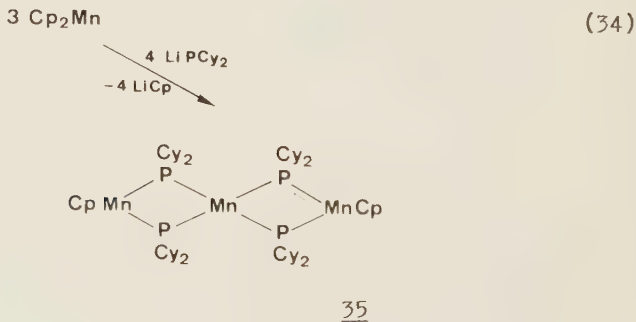
Neben der Mehrzahl der bis heute beschriebenen Übergangsmetallamide, die Amidoliganden des Typs $-NR_2$ besitzen, existieren nur wenige Beispiele, bei denen eine $-NHR$ -Gruppe als Ligand fungiert. Die Darstellung eines Mangan(II)-Amids mit einem Amidoliganden des letztgenannten Typs gelingt durch Aminolyse von Cp_2Mn

mit dem primären Amin 19.



Das Amid 34 fällt in Form türkisfarbener Kristalle in einer Ausbeute von 80 % an. Das IR-Spektrum von 30 zeigt eine für N-H-Valenzschwingungen typische Bande bei 3300 cm^{-1} . Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung von 24 ist es wahrscheinlich, daß auch 34 in Form eines Zweikernkomplexes vorliegt. Auch hier sollten die Manganatome von den Amidstickstoffen überbrückt sein.

Neben der Darstellung von Manganamiden gelingt es, auch von Cp_2Mn ausgehend ein carbonylfreies Manganphosphid zu synthetisieren. Hierzu setzt man Mangan-(II)-cyclopentadienid bei 45°C in THF mit LiPCy_2 im Molverhältnis 3:4 um.



Aus der roten Reaktionslösung kristallisieren bei -30°C kleine braunrote Kristalle aus (Ausbeute 65 %). Kryoskopische Molmassenbestimmung ist aufgrund der Schwerlöslichkeit von 35 nicht möglich, jedoch spricht die Elementaranalyse

(P : Mn = 4 : 3) dafür, daß 35 als Dreikernkomplex vorliegt, wobei die Manganatome von den Phosphidgruppen überbrückt sein sollten. Somit erinnert 35 in seinem Aufbau an den erst kürzlich von C. Floriani et al.³³⁾ dargestellten und röntgenographisch aufgeklärten Dreikernkomplex $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2]_3$ (36).

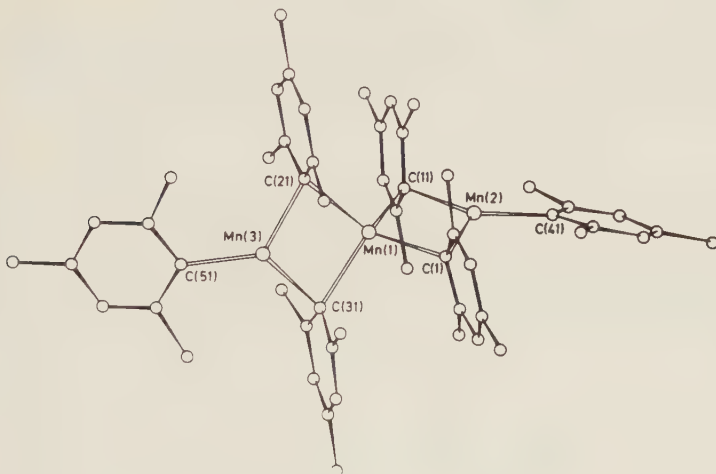


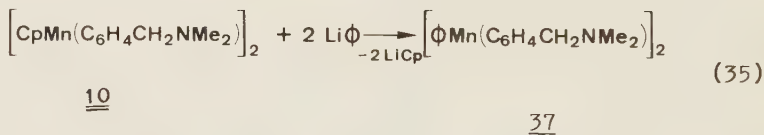
Abb. 12 Kristallstruktur von 36 ³³⁾

A 2.6. Überführung dimerer Manganverbindungen $[\text{RMn}(\text{L}_\text{C})]_2$ (R = Cp bzw. ϕ) in Einkernkomplexe

Aufgrund des einfachen Zugangs zur dimeren Verbindung $[\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (10), die sich - wie sich später herausstellte - auch durch Umsetzung von Cp_2Mn mit $\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ im Molverhältnis 1:1 darstellen läßt, wurde diese Verbindung bevorzugt als Ausgangsmaterial verwendet. Von den im Kapitel A 1. beschriebenen Möglichkeiten zur Monomerisierung mehrkerniger Manganverbindungen durch Umsetzung mit Lithiumalkylen sowie Basen sollen zuerst Reaktionen der $[\text{RMn}(\text{L}_\text{C})]_2$ -Verbindungen mit Lithiumalkylen besprochen werden.

A 2.6.1. Reaktionen von $[\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (10) und $[\text{CpMn}(\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_2$ (24) mit LiR ($\text{R} = \text{Me}, \phi$)

Doppelte Umsetzung von 10 mit zwei Äquivalenten $\text{Li}\phi$ in THF bei RT führt zu der Cp-freien Verbindung 37.



37 ist in Lösung dimer (Ber. 532, Gef. 565; kryoskopisch in C_6H_6). In Anlehnung an die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von 10 könnten die Manganatome der Verbindung 34 von den Phenylgruppen der beiden Aminliganden überbrückt sein (Abbildung 13a).

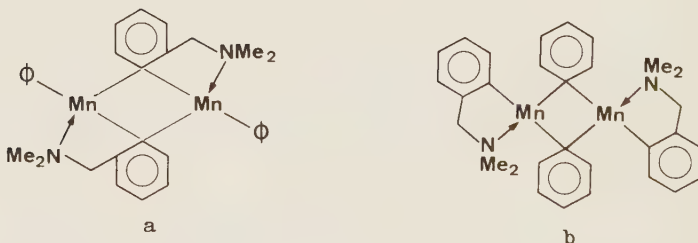
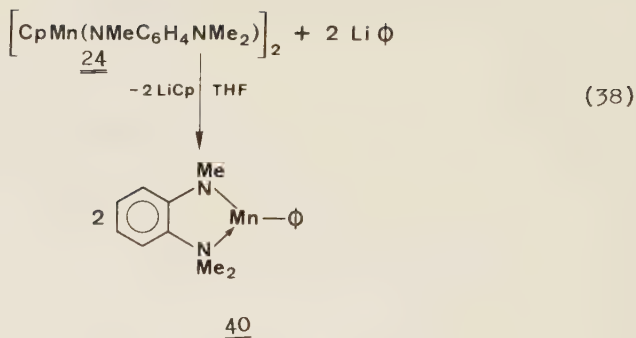


Abb. 13 Alternative Strukturen für 37

Denkbar wäre aber auch eine terminale Anbindung der Aminliganden an die Manganatome gemäß Abbildung 13b. Diese Art der Komplexierung eines bifunktionellen Amins wurde auch in Verbindung 9 durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen.

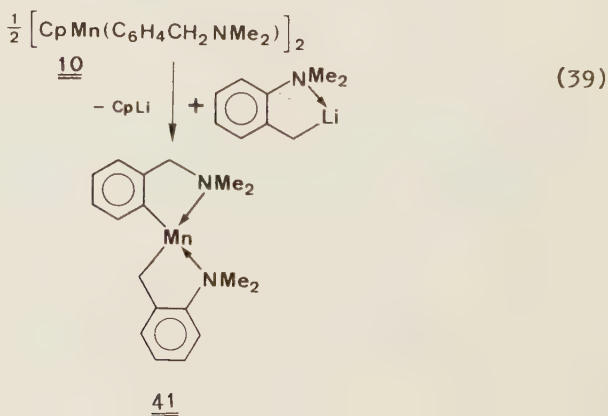
Durch Reaktion von 37 mit weiteren zwei Äquivalenten $\text{Li}\phi$ kann aus einer klaren etherischen Lösung durch Zugabe von TMEDA Verbindung 38 isoliert werden.



Die bisher in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionen führten stets zum Austausch der C_5H_5 -Gruppe gegen einen monofunktionellen Kohlenwasserstoffrest. Der Cp-Ligand kann jedoch auch gegen einen binfunktionellen Rest ausgetauscht werden. Hierauf wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

A 2.6.2. Reaktion von 10 mit $\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$

Die doppelte Umsetzung von 10 mit $\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ führt unter Bildung von LiCp zur Bis-Chelat-Verbindung 41, deren Chelatliganden voneinander verschieden sind. Allerdings konnte durch kryoskopische Molmassenbestimmung nicht geklärt werden, ob diese Verbindung als Einkernkomplex oder in dimerer Form vorliegt.



Verbindung 41 wurde zur weiteren Charakterisierung sowie zur Unterscheidung von den Isomeren 8 und 9 IR-spektroskopisch untersucht. Hierzu verglich man das IR-Spektrum der Verbindung 41 mit denen von 8 und 9 sowie dem eines Gemisches aus 8 und 9.

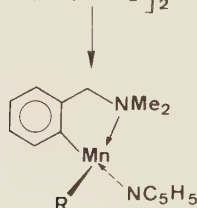
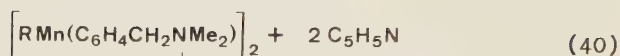
<u>8</u>	<u>9</u>	<u>41</u>	<u>8</u> und <u>9</u>
711 (0.53)			711 (0.53)
	730 (0.91)	721 (0.31) 730 (0.58)	730 (0.91) 734 (1.00)
734 (1.00)		744 (0.97)	
	1492 (0.38)		1492 (0.38)
1495 (0.13)			1495 (0.13)
	1569 (0.22)		1569 (0.22)
1573 (0.18)			1573 (0.18)
	1585 (0.39)	1583 (0.26)	1585 (0.39)
		1596 (0.14)	

Tabelle B Einige charakteristische Deformationsschwingungen (C-H oop) und Ringschwingungen (C-C) der Aromaten sowie deren relative Intensitäten

Wie anhand von Tabelle B erkennbar wird, unterscheidet sich das IR-Spektrum von 41 erheblich von dem des Gemisches, dessen IR-Spektrum sich durch Addition der Spektren von 8 und 9 erklären läßt.

A 2.6.3. Reaktion von 10 und 37 mit Pyridin

Gemäß der im Kapitel A 1. beschriebenen zweiten Möglichkeit der Spaltung von dimeren Manganalkyl- bzw. Manganarylverbindungen mit Hilfe von Basen führt auch die Umsetzung von 10 und 37 mit Pyridin zu den entsprechenden monomeren Verbindungen 42 und 43.



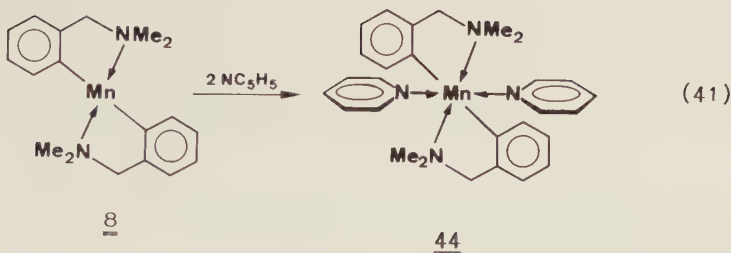
R = Cp: 42

R = $\emptyset$: 43

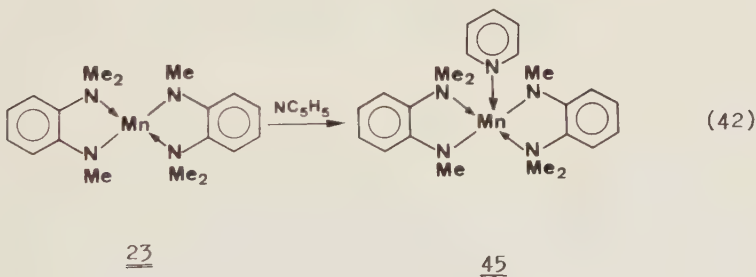
Beide Verbindungen, 42 und 43, in denen das Manganatom wahrscheinlich tetraedrische Koordination besitzt, fallen in Form gelber Kristalle an und sind in Lösung monomer (42: Ber. 333, Gef. 346; 43: Ber. 345, Gef. 355; kryoskopisch in C_6H_6).

A 2.7. Umsetzungen von Verbindungen des Typs $(\text{L}_\text{C})_2\text{Mn}$ mit einer Lewis-Base zu höher koordinierten Verbindungen

Die koordinativ und elektronisch nicht abgesättigten Verbindungen 8 und 23 reagieren unter Erhöhung der Koordinationszahl mit Pyridin. So führt die Umsetzung der monomeren Verbindung 8 unter Bindung zweier Pyridinmoleküle zu 44, in welcher das Manganatom oktaedrisch koordiniert sein sollte.



Verbindung 23, die in Lösung als Gemisch von Monomeren und Dimeren vorliegt, reagiert mit Pyridin unter Erhöhung der Koordinationszahl um nur eine Einheit zu 45.



Ob diese Reaktion zur Bildung einer monomeren Verbindung oder einer Mischung aus Monomerem und Dimerem führt, konnte nicht entschieden werden, da die Schwerlöslichkeit von 45 in Benzol eine kryoskopische Molmassenbestimmung unmöglich macht.

A 2.8. Darstellung von $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{TMEDA})$ (47)

1959 hatten K. Claus und C. Beermann³⁴⁾ über die Darstellung von $\phi_2\text{Mn}$ berichtet, ohne jedoch analytische Daten anzugeben. 1976 versuchte Wilkinson¹²⁾, allerdings ohne Erfolg, diese Verbindung durch Reaktion von MnCl_2 mit $\phi_2\text{Mg}$ bzw. ϕMgCl zu synthetisieren.

Erste eigene Versuche, durch Umsetzung von Cp_2Mn mit zwei Äquivalenten $\text{Li}\phi$ $\text{Mn}\phi_2$ darzustellen, führten ebenfalls nicht zur Isolierung dieser Verbindung.

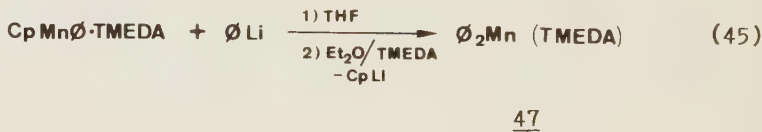


Zum Erfolg führte erst der successive Austausch der Cp-Ringe des Cp_2Mn unter Zusatz des Diamins TMEDA.

In einem ersten Schritt bringt man hierzu Cp_2Mn mit einem Äquivalent $\text{Li}\phi$ zur Reaktion.



Die Abtrennung vom entstandenen LiCp erfolgt durch Wechsel des Lösungsmittels: Die Manganverbindung ist in einem Gemisch aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{TMEDA}$ (2:1) unlöslich, das LiCp dagegen löslich. Die Protolyse von $\text{CpMn}\phi(\text{TMEDA})$ (46) ergibt in gleichen Mengen Benzol und Cyclopentadien. Durch weitere Umsetzung von 46 mit einem Äquivalent $\text{Li}\phi$ erhält man die Diphenylverbindung 47.



Verbindung 47 kristallisiert in hellbeige-farbenen Kristallen (Ausbeute 44 %). Protolyse mit Phenol erbringt zwei Äquivalente Benzol.

In Anlehnung an die im Kapitel A 1. vorgestellte Verbindung $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\phi)_2(\text{PMe}_3)_2$ (6), bei der eine tetraedrische Koordination des Mangans vorliegt, sollte auch in den Verbindungen 46 und 47 das Mangan eine tetraedrische Koordination besitzen.

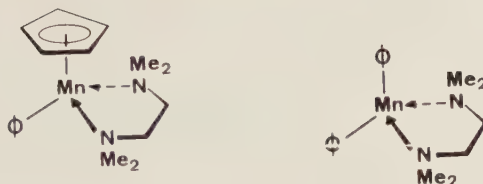


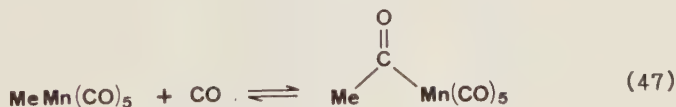
Abb. 14 Strukturvorschläge für 46 und 47

A 2.9. IR-spektroskopische Verfolgung einer CO-Insertionsreaktion

Von einer Insertionsreaktion spricht man im allgemeinen dann, wenn X im entstandenen Metallkomplex



sowohl zum Metall als auch zu einem Liganden L Bindungen knüpft. Über die erste CO-Einschiebungsreaktion an einer Manganverbindung, dem $MeMn(CO)_5$, die unter Druck und bei RT abläuft, berichtete 1957 Kozikowski³⁵⁾.

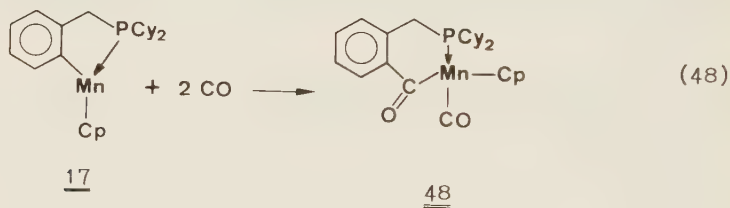


Diese Insertion ist reversibel: Bei höheren Temperaturen wird aus der Acylverbindung Kohlenmonoxid freigesetzt und man erhält wieder $MeMn(CO)_5$. Mechanistische Studien³⁶⁾, die in der Hauptsache am $MeMn(CO)_5$ und verwandten Verbindungen durchgeführt wurden, erbrachten folgendes:

- a) Die Acylgruppe bildet sich durch Umwandlung einer schon am Metall koordinierten Carbonylgruppe.

- b) Die nachfolgend eintretende CO-Gruppe wird in cis-Stellung zur Acylgruppe gebunden.
- c) Die Umwandlung der Alkyl- in die Acylgruppe kann auch durch Zugabe anderer Liganden induziert werden.

Eine Insertion findet auch bei der Reaktion von $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2)$ (17) mit CO statt, da diese Umsetzung zu einer Verbindung führt, deren IR-Spektrum neben einer Carbonylbande die für eine Acylgruppe charakteristische Bande aufweist.



Die Umsetzung von 17 mit CO wurde IR-spektroskopisch verfolgt. In Abbildung 15 ist jeweils der relevante Ausschnitt der einzelnen Spektren in zeitlicher Abfolge wiedergegeben. Die Banden I und V stammen vom Lösungsmittel THF.

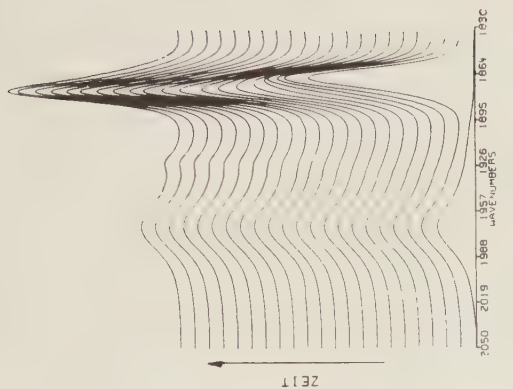


Abb. 15 Zeitliche Abfolge relevanter Ausschnitte aus den IR-Spektren der Insertionsreaktion

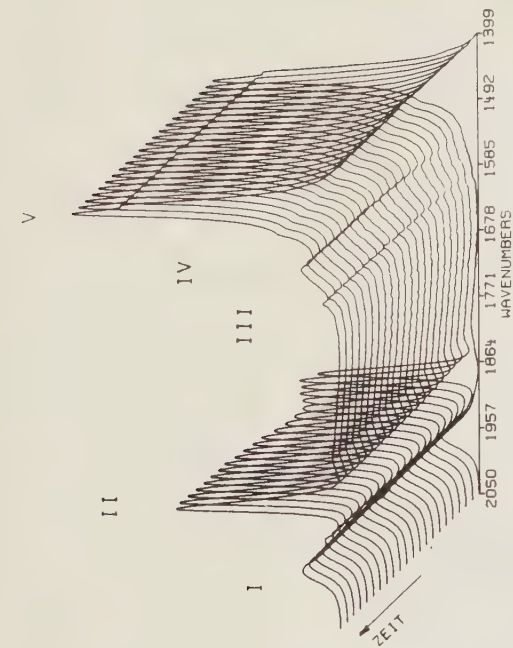


Abb. 16 Lage der Carbonylbande im Verlauf der Reaktion

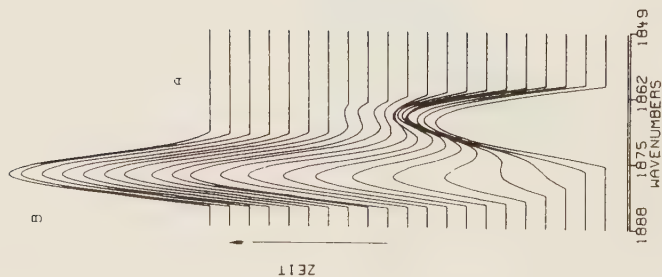


Abb. 17 Zweite Ableitung
der Carbonylbande
im Bereich von 1882
bis 1855 cm^{-1}

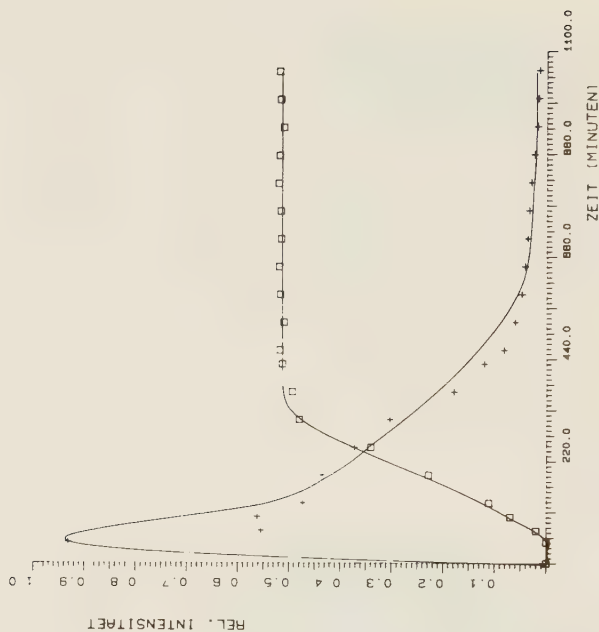
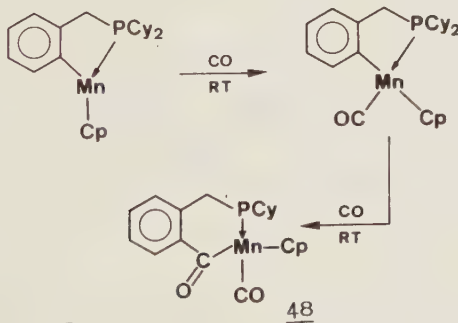


Abb. 18 Projektion der zweiten Ableitung in Richtung Wellenlänge
+ Intensitätsverlauf der Maxima A — Konzentrations-
verlauf der Monocarbonylverbindung
□ Intensitätsverlauf der Maxima B — Konzentrations-
verlauf von 48

Wie aus dieser Abbildung zu entnehmen ist, beobachtet man schon kurz nach Beginn der Reaktion eine Carbonylbande (Bande II). Eine Acylbande zusammen mit einer Bande bei 1595 cm^{-1} (Bande III), die für Aromatenschwingungen charakteristisch ist, wird erst nach etwas mehr als einer Stunde erkennbar. Abbildung 16 zeigt zusätzlich, daß sich die Lage der Carbonylbande vom Beginn bis zum Ende der Reaktion um ca. 10 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschiebt. Der Nachweis, daß während der Reaktion zwei unterschiedliche Carbonylverbindungen auftreten, kann durch Bildung der zweiten Ableitung der Carbonylbande im Bereich von 1888 bis 1855 cm^{-1} (Abb. 17) erbracht werden. Die Maxima A sind hierbei einer reinen Carbonylverbindung und die Maxima B einer eine Acylgruppe-enthaltenden Carbonylverbindung zuzuordnen.

Wie Abbildung 18 zeigt, erfolgt die Aufnahme des ersten Äquivalentes innerhalb etwa einer Stunde unter ausschließlicher Bildung der reinen Carbonylverbindung. Sodann nimmt die Konzentration dieser Verbindung ab und die der die Acylgruppe-enthaltenden Carbonylverbindung zu. Nach ca. 18 h liegt nahezu ausschließlich das Insertionsprodukt 48 vor. Zusätzlich konnte durch Bürettenexperimente sichergestellt werden, daß insgesamt zwei Äquivalente CO aufgenommen werden. In Schema VII sind diese Ergebnisse formelmäßig zusammengefaßt.



Schema VII

B 1. Zur Reduktion von Organomangan(II)Verbindungen

In diesem Kapitel werden Umsetzungen von Cp_2Mn , Manganverbindungen mit nur einem Cp-Liganden sowie fünfringfreien Mangan(II)verbindungen mit Reduktionsmitteln wie K, Li oder Kaliumnaphthalenid in Gegenwart von Komplexbildnern beschrieben und die auf diesem Wege entstehenden Verbindungen diskutiert.

B 1.1. Reaktionen von Mono(cyclopentadienyl)manganverbindungen und fünfringfreien Manganverbindungen mit Alkalimetall

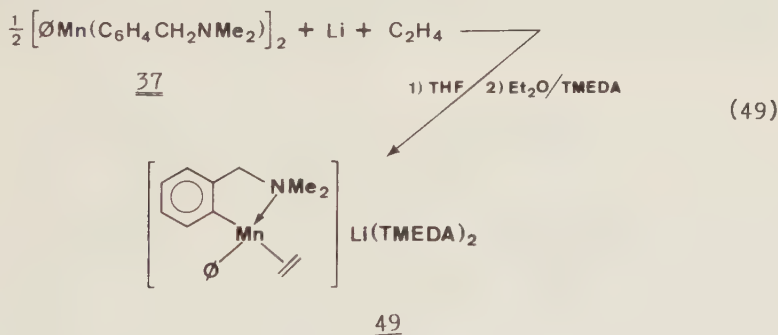
Zur Darstellung neuer Mangankomplexe durch die bereits in der Einleitung erwähnte Möglichkeit der Kombination von doppelter Umsetzung und reduktiver Cp-Ablösung galt es, das Verhalten von Manganverbindungen des Typs CpMnR und CpMnX gegenüber Alkalimetallen in Gegenwart von Komplexbildnern, z.B. Ethen, zu untersuchen.

Hierzu wurden THF-Lösungen der Manganverbindungen des Typs CpMnR mit $\text{R} = \phi, \text{L}_\text{C}$ bei verschiedenen Temperaturen (-78°C bis -30°C) in Gegenwart von Ethen mit Kalium gerührt. Man beobachtete Farbänderung und KCp -Bildung (bis zu 90 % Ausbeute). Nach Abtrennung vom schwerlöslichen KCp konnte aber weder aus den Filtraten direkt noch durch weitere Umsetzung dieser Reaktionslösungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Phosphanen oder CO neue Verbindungen erhalten werden. Auch die Verwendung von Lithium oder Kaliumnaphthalenid anstelle von Kalium führte nicht zur Bildung neuer Mangankomplexe. Es sei aber schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß durch Zugabe von Butadien zu solchen Filtraten Cyclododecatrien erhalten wurde (vgl. Kap. C).

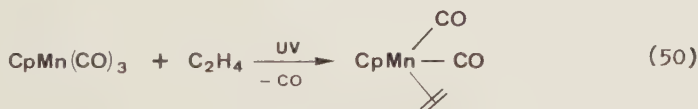
Nachdem es sich herausgestellt hatte, daß die Kombination von doppelter Umsetzung und reduktiver Ablösung nicht zu neuen Verbindungen führte, war es von Interesse, Cp-freie Manganverbindungen in Gegenwart eines Komplexbildners zu

reduzieren. Untersucht wurden in dieser Beziehung $(C_6H_4CH_2NMe_2)_2Mn$ (8) sowie der Zweikernkomplex $[\phi Mn(C_6H_4CH_2NMe_2)]_2$ (37).

Die Reaktion von 8 mit Lithium verläuft unter Aufnahme von Ethen; eine Verbindung konnte jedoch nicht isoliert werden. Dagegen führte die Reduktion von 37 zu der neuen manganorganischen Verbindung 49, die als at-Komplex aus $Et_2O/TMEDA$ in Form dunkelvioletter Kristalle erhalten wurde. Durch Bürettenexperimente konnte die Aufnahme von einem Äquivalent Ethen/Mangan sichergestellt werden. Die Protonolyse von 49 mit Phenol lieferte Benzol und ein Gemisch aus Ethen und Ethan.



Über die erste Manganverbindung mit π -gebundenem Ethen berichteten 1960 E.O. Fischer und H.P. Kögler³⁷⁾: Cymantren reagiert mit Ethen unter photolytischen Bedingungen zu $CpMn(C_2H_4)(CO)_2$.



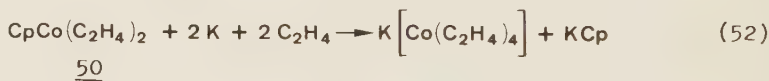
B 1.2. Reduktion von Mangan(II)cyclopentadienid

Es war bekannt, daß sich die Metallocene von Kobalt und Vanadium mit Alkali-

metall M_A in THF reduzieren lassen. Sie werden dabei in definierte 1:1-Addukte $M_A[Cp_2Co]$ ($M_A = K, Li$)¹⁰⁾ bzw. $K[Cp_2V]$ ^{9a,b)} überführt. Mit dem einfachsten Olefin - dem Ethen - reagiert $K[Cp_2Co]$ bereits bei tiefen Temperaturen unter Abspaltung von KCp zu Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt(I) (50).



In Gegenwart von Ethen setzt sich 50 mit weiterem Alkalimetall um, wobei auch der zweite Cp-Ring vom Kobaltatom abgelöst wird. Reaktionsprodukt ist ein Kobaltat(-I) mit ausschließlich olefinischen Liganden.



Mit dem Ziel, Ethenkomplexe des Mangans darzustellen, wurde Cp_2Mn in THF mit Kaliumkügelchen in Gegenwart von Ethen im Temperaturbereich von $-60^\circ C$ bis $-30^\circ C$ gerührt. Hierbei beobachtete man die Abscheidung von metallischem Mangan an der Kaliumoberfläche. Dies zeigt, daß ein Monoanion der Form $[Cp_2Mn]^-$ offenbar nicht beständig ist. Vom Cp_2^*Mn ist das entsprechende Anion bekannt. Cp_2^*Mn läßt sich mit Natrium zur Mangan(I)-verbindung $Na[Cp_2^*Mn]$ reduzieren, die bei Raumtemperatur stabil ist³⁸⁾.

Wurde statt Kalium als Reduktionsmittel, wie schon bei Versuchen zur Reduktion von Verbindungen des Typs $CpMn(L_C)$, Kaliumnaphthalenid eingesetzt, so unterblieb die Bildung von Manganmetall. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs wurden sowohl das gebildete KCp quantitativ durch Titration bestimmt als auch die aufgenommene Menge an Ethen mit Hilfe einer von B. Bogdanovic und B. Spliethoff³⁹⁾ entwickelten Gasbürette gemessen.

B 1.2.1. Umsetzung von MnCp_2 mit Kaliumnaphthalenid im Molverhältnis 1:1

Versetzte man bei -65°C eine mit Ethen gesättigte THF-Lösung von Kaliumnaphthalenid mit Cp_2Mn , so entstand, ohne daß Ethen aufgenommen wurde, eine rotgefärbte Reaktionslösung sowie in THF schwerlösliches KCp (ca. 90 % bez. auf Kaliumnaphthalenid). Versuche, nach Abtrennung von KCp aus dem Filtrat eine Verbindung zu isolieren, schlugen fehl. Auch Umsetzungen derartiger Filtrate mit PMe_3 , $\text{P}\phi_3$ oder bestimmten Olefinen führten nicht zu neuen Verbindungen. Demgegenüber konnten durch Reaktion mit CO , $\phi_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}\phi_2$ oder CO und Butadien, wenn auch in geringen Ausbeuten, drei Verbindungen mit jeweils nur einer Cp-Gruppe am Mangan isoliert werden.

Leitete man CO in das Reaktionsfiltrat ein, so entstand Cymantren, welches mit zu den ältesten manganorganischen Verbindungen gehört. Wurde das Filtrat bei -78°C mit Butadien versetzt und unter Einleiten von CO auf RT erwärmt, so erhielt man nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes $\text{CpMn}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{CO}$ (51). Schon 1960 berichteten E.O. Fischer und H.P. Kögler über diese Mangan-Butadien-Verbindung, die sie durch Photolyse von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in Gegenwart dieses Diens darstellen konnten³⁷⁾. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 51 zeigen zwei Signalgruppen für die Cp-Liganden, was mit dem Vorliegen zweier isomerer Verbindungen in Einklang steht. Das Isomerenverhältnis beträgt 3:1. Sowohl die $=\text{CH}_2$ -Gruppe des Butadiens als auch die Cp-Gruppe eines jeden Isomeren liefern jeweils ein einziges Signal. Die Spektren lassen sich mit einer tetraedrischen Anordnung der Liganden um das Manganatom erklären, wobei die offene Seite des Butadiens in dem einen Isomeren der Cp-Gruppe zugewandt und in dem anderen Isomeren der Cp-Gruppe abgewandt ist.



Abb. 20 Wahrscheinliche Strukturen von 51

Versetzte man das Filtrat mit $\phi_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}\phi_2$, so entstand der Mangankomplex 52. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 52 erkennt man bei RT zwei Signalgruppen bei 84.3 ppm und 115,5 ppm (Intensitätsverhältnis 1:2). Bei -80°C ist das intensive Signal in zwei Signalgruppen gleicher Intensität aufgespalten (111.3 ppm, 118.6 ppm). Dieses Intensitätsverhältnis erfordert, daß drei Phosphangruppen (oder ein Vielfaches davon) im Molekül vorhanden sein müssen. Obwohl das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 40°C schlecht aufgelöst ist, sind drei Signalgruppen im Bereich von 133 ppm zu erkennen. Diese sind den ortho-Signalen dreier verschiedener Phenylgruppen zuzuordnen. Bei tiefer Temperatur (-80°C) werden die Signale so breit, daß keine weitere Information zu erhalten ist. Wahrscheinlich besitzt das Manganatom tetraedrische Koordinationsgeometrie. Jedenfalls ist das ^{31}P -NMR-Spektrum mit einer Struktur für 52 vereinbar, die in Abb. 20 wiedergegeben ist.

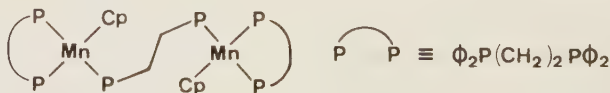
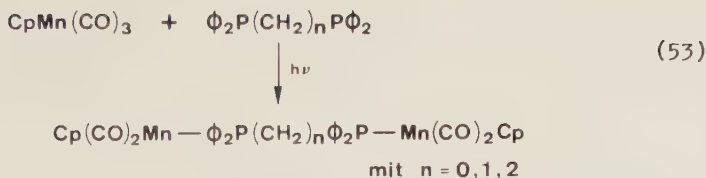


Abb. 20 Strukturvorschlag für 52

Zweikernige Mangankomplexe mit verbrückenden Diphosphanliganden wurden erstmals von J. Lewis et al.⁴⁰⁾ und später auch von R.G. Hayter und L.F. Williams⁴¹⁾ beschrieben.



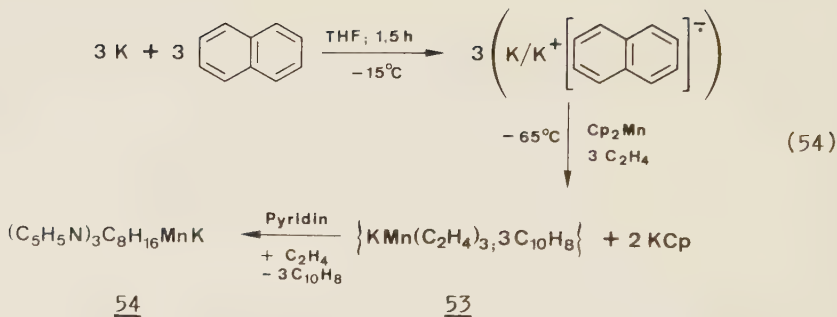
Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte durch Photolyse von CpMn(CO)_3 in Gegenwart des entsprechenden Diphosphans.

B 1.2.2. Reduktion von Cp_2Mn mit drei Moläquivalenten Kaliumnaphthalenid sowie Folgereaktionen

Wie im vorangegangenen Kapitel dargelegt wurde, waren die Versuche, neue Organomanganverbindungen durch Reduktion von Cp_2Mn mit einem Moläquivalent Kaliumnaphthalenid darzustellen, wenig erfolgreich. Aus diesem Grunde wurde das Verhältnis Cp_2Mn zu $\text{K(C}_{10}\text{H}_8)$ von 1:1 auf 1:3 erhöht. Nunmehr beobachtete man bei einer Reaktionstemperatur von -65°C innerhalb von 16 Stunden Aufnahme von drei Äquivalenten Ethen, Rotfärbung der Reaktionslösung und KCp -Bildung. Bei Temperaturerhöhung auf -58°C wechselte die Farbe langsam von Rot nach Dunkelgrün. Die Ausbeute an schwerlöslichem KCp lag bei 85 % ($\text{KCp} : \text{Mn} = 2 : 1 = 100 \%$). Nach Abtrennung des KCp konnte jedoch weder aus dem rotgefärbten noch aus dem grünegefärbten Filtrat eine Manganverbindung isoliert werden.

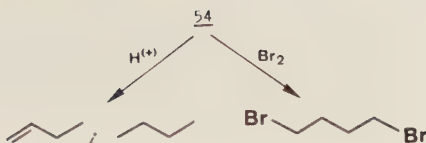
Erst durch Umsetzung des grünen, ethengesättigten Filtrats mit Pyridin erhielt man nach Aufarbeitung die raumtemperaturstabile und Cp-freie Manganverbindung

54 in Form rotbrauner Kristalle.

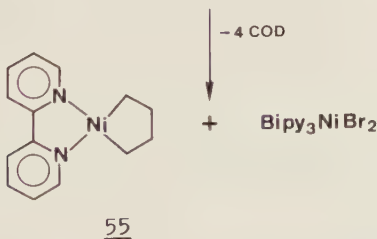


In welcher Form die drei Ethengruppen im Intermediat 53 an das Manganatom gebunden sind und ob das Naphthalin in irgendeiner Bindungsbeziehung zum Übergangsmetall steht, ist bislang unbekannt. Außerdem sei darauf hingewiesen, daß die Strukturaufklärung von 54 durch physikalische Methoden wie Röntgenstrukturanalyse oder NMR-Spektroskopie nicht möglich ist. Erstere scheiterte aus technischen Gründen, während NMR-spektroskopische Untersuchungen aufgrund des Paramagnetismus von 54 nicht durchgeführt werden konnten. So stützt sich der in Abbildung 21 wiedergegebene Strukturvorschlag für diese neue Kalium-Mangan-Verbindung allein auf die Elementaranalyse, chemische Abbaureaktionen, die Umsetzung mit CO sowie auf vergleichende IR-Spektroskopie.

Aus den Werten der Elementaranalyse von 54 folgt, daß Kalium, Mangan und Stickstoff im Verhältnis 1:1:3 zueinander vorliegen. Läßt man auf eine THF-Lösung von 54 CO einwirken, so wird die Aufnahme von drei Moläquivalenten beobachtet; eine Mangan-Carbonylverbindung konnte jedoch nicht isoliert werden. Im Kondensat wurde gaschromatographisch quantitativ Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N} : \text{Mn} = 3 : 1$) nachgewiesen. Die Umsetzung von 54 mit Brom ergab 1,4-Dibrombutan, und die Protolyse lieferte 1-Buten und n-Butan. C_2 -Kohlenwasserstoffe konnten nicht nachgewiesen werden.



All diese Befunde deuten darauf hin, daß in 54 das Strukturelement eines Metallacyclopentanringes auftritt. Zu dessen weiterer Absicherung wurden die IR-Banden von 54 mit denen des von P. Binger 1979 dargestellten Nickelkomplexes 55⁴²⁾ verglichen, für den der Metallacyclopentanring durch Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei nachgewiesen ist. 55 erhielt man durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit Bipyridyl und 1,4-Dibrombutan.



(55)

Der Vergleich der IR-Spektren von 54 und 55 läßt klar erkennen, daß in beiden Spektren Banden mit annähernd gleicher Lage auftreten, die nicht denjenigen Liganden zugeordnet werden können, die außerdem noch am Mangan bzw. am Nickel gebunden sind.

<u>54</u>	<u>55</u>
517 (0.55)	483 (0.58)
530 (0.56)	492 (0.59)
1150 (1.00)	1148 (1.00)
1233 (0.70)	1230 (0.53)
1308 (0.43)	1308 (0.45)

Tabelle C Vergleich der für $M(CH_2)_4$ - charakteristischen
Bandenlagen mit dazugehörigen Intensitäten von
54 und 55

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen von 54 in THF einerseits und $[But_4N]Br$ in Pyridin andererseits (Tabelle D) weisen darauf hin, daß kristallines 54 salzartig aufgebaut ist.

Substanz, Lösungsmittel	Konzentration mol l ⁻¹	Leitwert S cm ⁻¹
<u>54</u> ; THF	0.19	$3.87 \cdot 10^{-3}$
$[But_4N]Br$; Pyridin *	0.112	$9.46 \cdot 10^{-4}$

* H. Lehmkuhl: Unveröffentlichte Werte

Tabelle D

Aufgrund dieser Befunde ist es wahrscheinlich, daß 54 in Form eines at-Komplexes gemäß Abbildung 21 vorliegt.

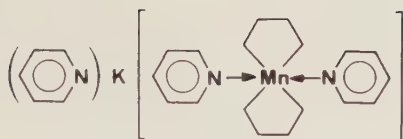


Abb. 21 Strukturvorschlag für 54

Zur weiteren Umsetzung der nach Gl. (54) entstehenden und nicht näher charakterisierten "KMn"-Verbindung 53 boten sich zwei Möglichkeiten an:

I Umsetzung des Filtrates mit einer organischen Halogenverbindung

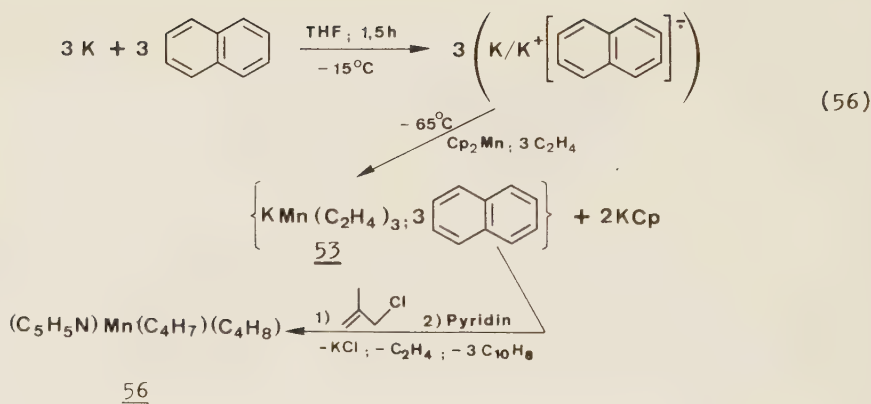


und alternativ hierzu

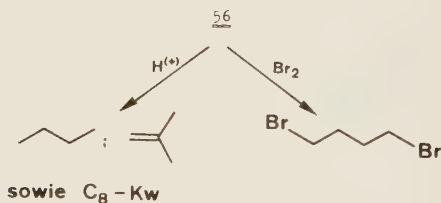
II Umsetzung des Filtrates mit einem Halogen wie Jod zu einer "JMn"-Verbindung und deren Reaktion mit geeigneten Organolithiumverbindungen



Zur Realisierung der Möglichkeit I wurde das Filtrat bei -78°C mit Methallylchlorid umgesetzt. Arbeitete man den Reaktionsansatz bei RT auf, so führte dies zur Bildung von Manganmetall. Die Metallbildung konnte weitgehend unterbunden werden, indem man nach Zugabe von Methallylchlorid und Erwärmung auf -40°C dem Reaktionsgemisch Pyridin zusetzte. Es entstand der neue Mangankomplex 56, der in ca. 20 % Ausbeute in Form dunkelroter Kristalle isoliert werden konnte.



Paramagnetisches 56 ist nach kryoskopischer Molmassenbestimmung monomer (Ber. 245; Gef. 235; in C_6H_6). Laut Elementaranalyse liegen Mangan und Stickstoff im Verhältnis 1:1 vor. Aus 56 und Brom erhielt man 1,4-Dibrombutan (31 %), und die Protolyse von 56 führte zu C_8 -Kohlenwasserstoffen sowie zu Butan und i-Buten.



Das IR-Spektrum von 56 zeigt eine Bande bei 536 cm^{-1} , welche der Deformationsschwingung der Methallylgruppe zugeordnet werden kann.

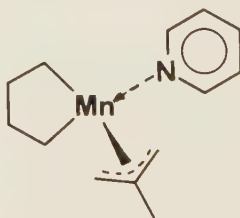
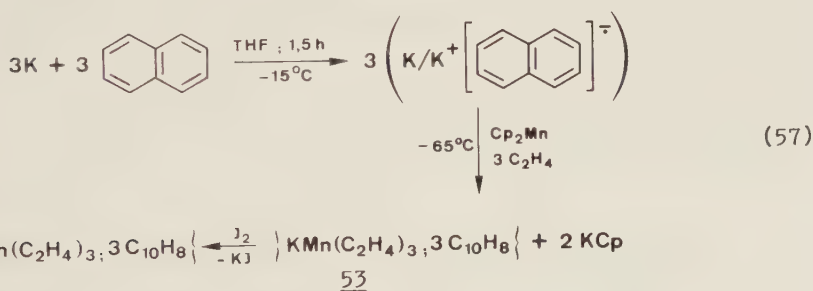
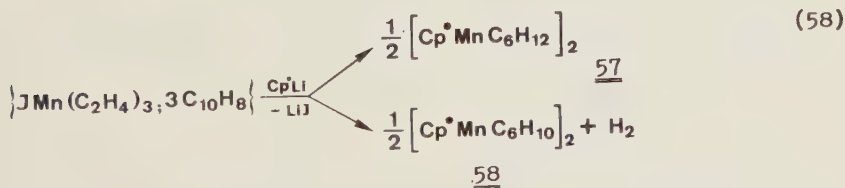


Abb. 22 Strukturvorschlag für 56

Um nun auch die weiter vorn angesprochene Möglichkeit II zu realisieren, wurde nach Abtrennung des KCp das Filtrat zunächst bei -78°C mit einem Moläquivalent Jod umgesetzt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei zunehmend orange. Außerdem fiel Kaliumjodid aus, das in einer Ausbeute von 70 % isoliert werden konnte. Versuche, die "JMn"-Verbindung in fester Form zu isolieren, schlugen wegen deren thermischer Instabilität fehl. Auch gelang es nicht, die jodhaltige Organomanganverbindung mit CO oder Pyridin zu stabilisieren.



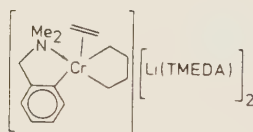
Die nun im nächsten Schritt vorgenommene Umsetzung der "JMn"-Verbindung mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid führte je nach Reaktionsbedingungen zur Isolierung eines Produktgemisches oder einer bei Raumtemperatur als Öl vorliegenden Reinsubstanz.



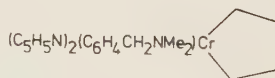
Wurde nach Zugabe von Jod die Reaktionstemperatur von -78°C für 12 Stunden auf -35°C erhöht und nach Wiederabkühlung auf -78°C Cp^*Li hinzugefügt, so erhielt man in vergleichbaren Ausbeuten eine rotbraune kristalline Substanz (57) und ein

rotorangefarbenes Öl (58). Erfolgte dagegen die Temperaturerhöhung erst nach Zufügen von Cp^*Li , so wurde ausschließlich 58 durch Destillation isoliert.

Beide Verbindungen 57 und 58^{*)} sind Zweikernkomplexe (57: Ber. 548; Gef. 528; 58: Ber. 544; Gef. 541, kryoskopisch in C_6H_6). Die Protolyse von 58 ergab sowohl C_4 -Kohlenwasserstoffe als auch höhere Kohlenwasserstoffe ($\text{C}_8 - \text{C}_{12}$), wohingegen die Protolyse von 57 nur zu C_4 -Kohlenwasserstoffen führte. Die Umsetzung von 57 oder 58 mit Brom lieferte ausschließlich 1,4-Dibrombutan. All diese Ergebnisse weisen einmal mehr auf Metallacyclopentanringe in beiden Manganverbindungen hin. Zur weiteren Absicherung dieses Strukturelementes wurden die IR-Spektren von 57 und 58 mit denen der Chromkomplexe 59 und 60²²⁾ verglichen, deren Strukturen röntgenographisch aufgeklärt werden konnten.



59



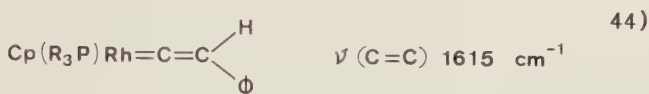
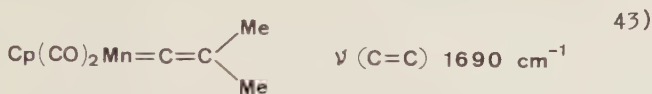
60

<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>
484 (1.00)	483 (0.57)	460 (1.00)	460 (1.00)
1168 (0.93)	1169 (1.00)	1170 (0.72)	1170 (0.48)
1221 (0.60)	1224 (0.56)	1230 (0.78)	1235 (0.50)
1298 (0.33)	1300 (0.27)	1310 (0.12)	1303 (0.17)
	sowie :		
	1108 (0.47)		
	1633 (0.09)		
	1659 (0.09)		

Tabelle E: Charakteristische Bandenlagen und dazugehörige Intensitäten der Verbindungen 57, 58, 59 und 60

^{*)} Von 57 und 58 liegen keine NMR-Spektren vor; bei 57 und 58 handelt es sich um paramagnetische Verbindungen.

Wie aus Tabelle E zu entnehmen ist, enthalten alle vier Spektren Banden, die sowohl in ihrer Lage auch Intensität gut übereinstimmen und die dazu nicht denjenigen Liganden zugeordnet werden können, die außerdem noch an den Metallatomen gebunden sind. Im IR-Spektrum von 58 sind darüber hinaus Banden zu erkennen, die charakteristisch für $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingungen terminal gebundener Vinylidenliganden sind. Zwei Beispiele aus der Literatur mögen dies belegen.



Auf all diesen Ergebnissen basiert der in Abbildung 23 wiedergegebene Strukturvorschlag für 58.

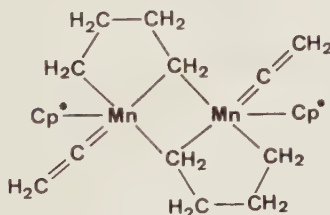
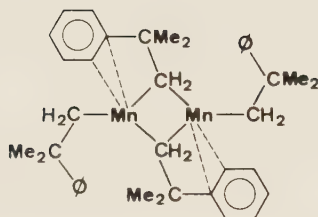
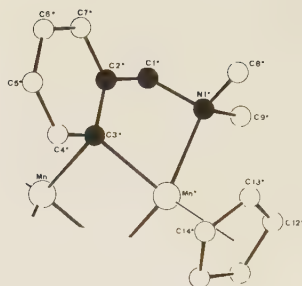


Abb. 23 Strukturvorschlag für 58

Die Ausbildung von Mn-C-Mn-Dreizentrenbindungen, in denen die überbrückenden Kohlenstoffatome zugleich Teile von Metallafünfringen sind, ist im übrigen auch im zweikernigen Mangankomplex 3 realisiert.



3



10 (Ausschnitt)

Des weiteren konnte eine vergleichbare Brücke durch Röntgenstrukturanalyse für Verbindung 10 nachgewiesen werden. In 10 ist eines der vier Kohlenstoffatome durch Stickstoff ersetzt.

Die weiter vorn aufgeführten Ergebnisse der IR-Spektroskopie und der Gaschromatographie weisen darauf hin, daß auch in 57 das Strukturelement des Metallafünfrings vorliegt. Berücksichtigt man außerdem die Elementaranalyse und das Ergebnis der Molmassenbestimmung von 57, so kann der zur berechneten Molmasse fehlende C_4 -Rest einer überbrückenden μ_2 -Butylidengruppe zugeordnet werden, zumal die Protolyse von 57 ausschließlich C_4 -Kohlenwasserstoffe liefert.

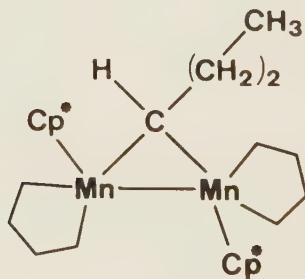
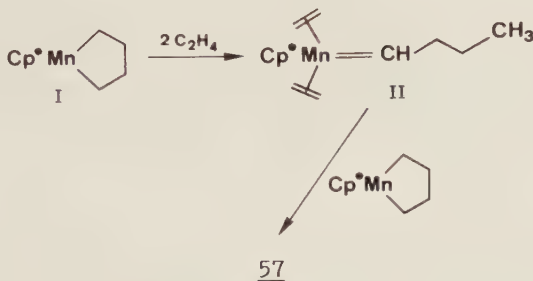


Abb. 24 Strukturvorschlag für 57

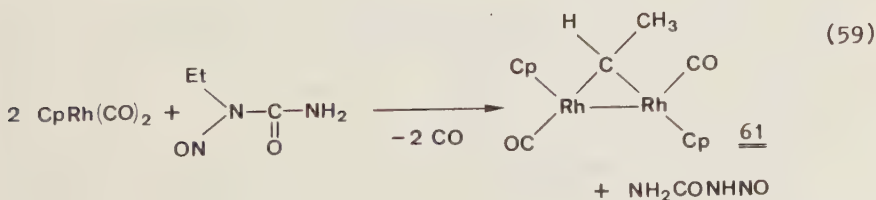
Eine mögliche Reaktionsfolge zur Bildung von 57 ist in Schema VIII wieder-
gegeben.



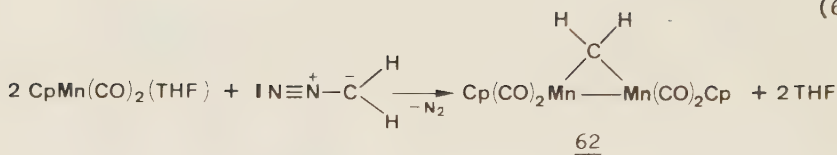
Schema VII

Postuliert man anstelle der für Metallacyclopentan-Systeme häufig zu beobach-
tenden typischen β -H-Eliminierung eine α -H-Eliminierung und geht außerdem davon
aus, daß sich dieser Wasserstoff-Eliminierung eine reduktive Eliminierung an-
schließt, so geht I in Gegenwart von Ethen in den Carbenkomplex II über. Dieser
vermag über den Carbenliganden noch ein zweites Manganatom zu binden, womit die
Bildung des Zweikernkomplexes 57 verständlich wird.

Verbindungen, die über eine μ_2 -Alkylidengruppe verfügen, sind seit längerem
bekannt⁽⁴⁵⁾. 1977 berichteten W.A. Herrmann et al. zum Beispiel über die Rhodium-
Verbindung 61, die durch Umsetzung von $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ mit N-ethyl-N-Nitrosoharnstoff
dargestellt wurde⁽⁴⁶⁾, sowie 1979⁽⁴⁷⁾ über die Manganverbindung 62, die eine
 μ_2 -Methylen-Gruppe besitzt.

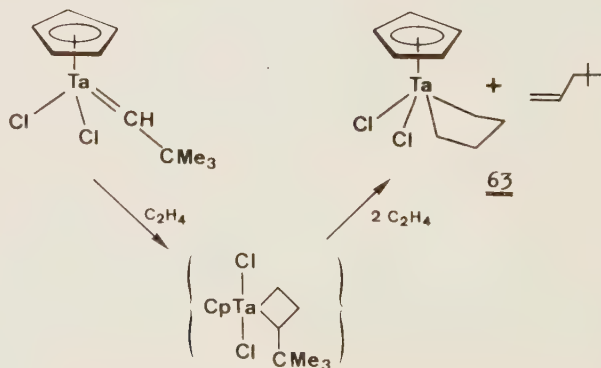


(60)



Man kann sich vorstellen, daß die in Verbindung 62 durch CO eingenommenen Koordinationsstellen in 57 durch die $(\text{CH}_2)_4$ -Gruppen belegt sind.

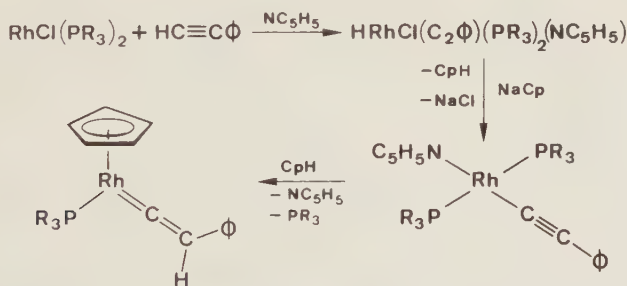
In diesem Kapitel konnte über die Darstellung der ersten Mangankomplexe mit Manganacyclopentanringen berichtet werden, deren vier Methylengruppen von zwei Ethenmolekülen eingebracht wurden. Über die Beobachtung, daß das einfachste Olefin, das Ethen, mit Organoubergangsmetallkomplexen zu stabilen Verbindungen mit Metallacyclopentanringen reagieren kann, berichteten erstmals 1979 R. Schrock et al.⁴⁸⁾. Durch Reaktion von $\text{CpTa}(\text{CHOMe}_3)\text{Cl}_2$ mit Ethen erhielten sie in hoher Ausbeute den Tantalacyclopentan-Komplex 63. Das dabei außerdem entstehende 4,4-Dimethyl-1-penten kann durch Bildung eines nicht isolierbaren Metallacyclobutans erklärt werden⁴⁹⁾.



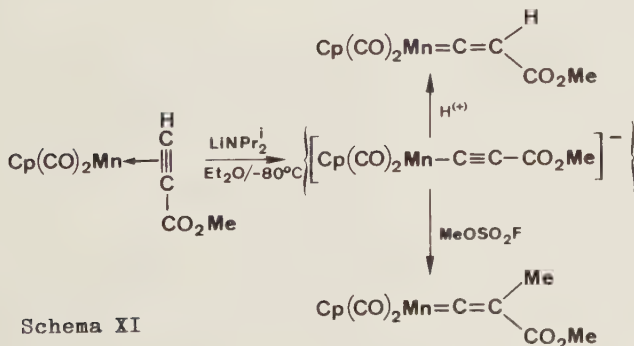
Schema IX

Ebenso wurden die $(\text{CH}_2)_4$ -Gruppen der von H.J. Klocke dargestellten Verbindungen 59 und 60 von Ethenmolekülen aufgebaut. Wie P.B.A. Pardy et al. 1983 berichteten, ist es außerdem möglich, Ethen in eine $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppe zu überführen⁵⁰⁾. Diese Arbeitsgruppe erhielt durch Erhitzen von $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in n-Oktan den Dreikernkomplex $\text{Cp}_3^*\text{Co}_3(\mu_3\text{CCH}_3)_2$. Daß aus komplexgebundenem Ethen auch Vinyliden- oder Alkyliden-Liganden entstehen können, belegen die Analysenergebnisse der Verbindungen 57 und 58.

Die Darstellung von Organoübergangsmetallverbindungen, die terminal gebundene Vinyliden-Liganden besitzen, gelingt beispielsweise auch durch Umsetzung bestimmter Metallkomplexe mit Alkinen und anschließender Umformung (Schema X) oder durch Protonierung bzw. Alkylierung von η^1 -Acetylid-Komplexen (Schema XI)⁵¹⁾.



Schema X



Schema XI

C Hochselektive Mangan-katalysierte Cyclotrimerisation von Butadien zu ttt-Cyclododecatrien

Cyclododecatrien wurde 1954 von H.W.B. Reed⁵³⁾ erwähnt, jedoch weder isoliert noch charakterisiert. Eine glatte katalytische Synthese gelang G. Wilke 1956⁵⁴⁾. Die Vielzahl der zur katalytischen Trimerisierung von Butadien geeigneten Systeme läßt sich in drei Gruppen einteilen, nämlich in Titan-, Chrom- und Nickel-enthaltende Katalysatoren. Je nach Reaktionsbedingungen und Art des Katalysatorsystems fällt das CDT als Gemisch von ttt-, ctt- und cct-CDT in unterschiedlichen Isomerenverhältnissen an. Das vierte mögliche Isomere, das ccc-CDT, wird dagegen nicht gebildet⁵⁵⁾.

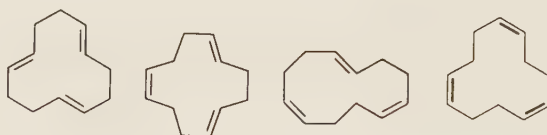
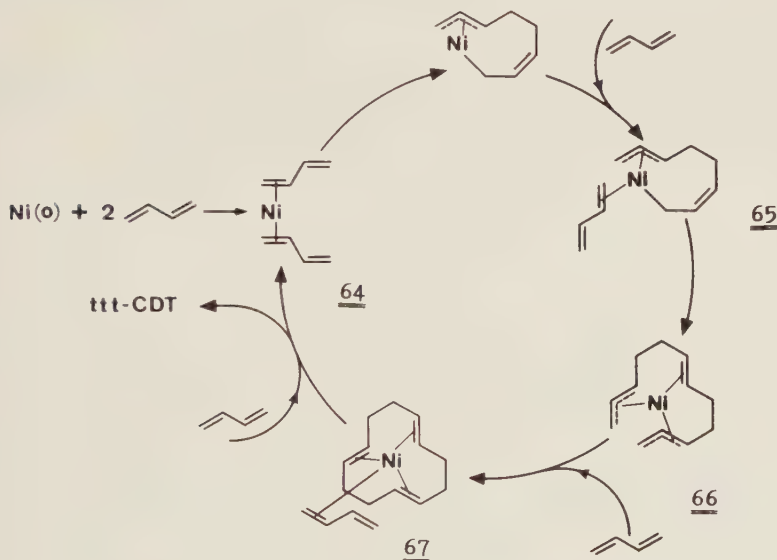


Abb. 25 Isomere Cyclododecatriene

Titan-enthaltende Katalysatoren gewinnt man meist durch Reduktion von TiCl_4 mit Aluminiumverbindungen wie z.B. $(\text{Et}_2\text{AlCl})_2$ oder $(\text{AlEt}_3)_2$. An solchen Katalysatoren wird überwiegend Butadien zum cct-CDT trimerisiert. Mit Chrom enthaltenden Systemen wie Chromylchlorid/Triethylaluminium erhält man als Hauptprodukt ttt-CDT neben wenig ctt-CDT. Bei Nickel-katalysierten Trimerisationsreaktionen von Butadien geht man entweder von Nickel(II)-Verbindungen (z.B. Nickel-Acetylacetonat) aus, die in Gegenwart von Butadien mit Aluminiumalkylen reduziert werden, oder man setzt definierte Nickel(0)-Verbindungen wie z.B. $\text{Ni}(\text{COD})_2$ oder $\text{Ni}(\text{CDT})$ mit dem Dien um. Für das Verständnis der CDT-Synthese sind die von Nickel(0)-Verbindungen ausgehenden Reaktionen von entscheidender Bedeutung. Nach G. Wilke et al.⁵⁶⁾ kann der einleitende Schritt bei der Nickel-katalysierten Cyclotrimerisation in der Komplexbildung zweier Butadienmoleküle an das Nickel-

atom gesehen werden, wobei das CDT bzw. COD verdrängt wird. Die Reaktion des hypothetischen Bis(butadien)Nickel(0) (64) mit weiterem Butadien führt dann zu dem $\text{Ni}(\eta^1 - \eta^3 \text{C}_8\text{H}_{12})$ -Intermediat 65. Durch Einschiebung von Butadien in die π -Allyl-Nickel-Bindung von 65 entsteht isolierbares 66, das sich mit weiterem Butadien zu $\text{Ni}(\text{CDT})(\text{C}_4\text{H}_6)$ (67) umsetzt. Unter Verdrängung des CDT durch Butadien wird der Katalysezyklus geschlossen^{54,56}).



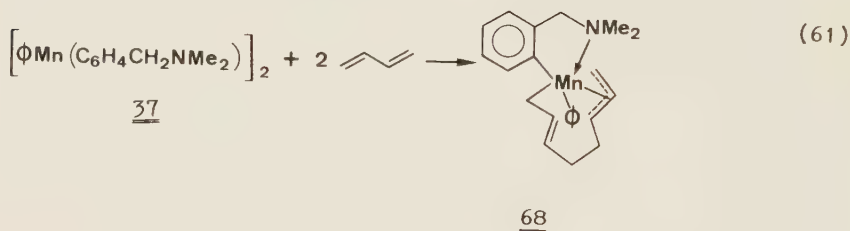
Schema XII Reaktionsablauf der Nickel - katalysierten Cyclotrimerisation von Butadien

über die Mangan-katalysierte Trimerisierung von Butadien berichtete 1973 A. Carbonaro⁵⁷). Die von ihm durchgeführten Reduktionsreaktionen von Mangan-acetylacetonat mit Triethylaluminium oder i-Propyl-Grignard in Gegenwart des Diens erbrachten ausschließlich ttt-CDT in Ausbeuten von 6-32 %.

Die Darstellung von CDT durch Zugabe von Butadien zu den Filtraten aus den Umsetzungen von $\text{CpMn}(\text{L}_C)$ -Verbindungen mit Kaliumnaphthalenid (s. S. 42) war Anknüpfungspunkt eigener Untersuchungen. Die Ausweitung dieser Untersuchungen auf

Umsetzungen des Diens mit Mangan(II)-Verbindungen führten ebenfalls zur Darstellung von CDT.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte durch Reaktion von $[\phi Mn(C_6H_4CH_2NMe_2)]_2$ (37) mit Butadien in Et_2O bei $0^\circ C$ nach zwei Tagen eine rotbraune Verbindung isoliert werden, deren Protolyse mit Phenol Benzol (75 %) sowie 1,7-Octadien (49 %) und 2,6-Octadien (19 %) lieferte.



Exakte Aussagen über die Anbindung der C_8 -Kette an das Manganatom können bislang nicht gemacht werden. Möglicherweise wird auch in 68 wie in $L-Ni-C_8$ -Systemen⁵⁸⁾ (L = Ligand, z.B. PR_3) durch Verknüpfung zweier π -gebundener Butadienmoleküle eine $Mn(\eta^1\eta^3C_8H_{12})$ -Spezies gebildet. Wie Versuche zeigten, wird Butadien auch durch Verbindung 68 in THF zu CDT trimerisiert.

Das Interesse an der Mangan-katalysierten Trimerisierung von Butadien zu CDT galt jedoch nicht nur den Versuchen, Intermediate des Katalysezyklus zu isolieren, sondern auch der Optimierung der Ringschlußreaktion. Neben dem Filtrat aus der Reaktion von $[CpMn(C_6H_4CH_2NMe_2)]_2$ (10) mit Kaliumnaphthalenid wurden dazu THF-Lösungen der in Tabelle G aufgeführten Mangan(II)-Verbindungen, teilweise in Gegenwart von ϕ_3P , bei $-30^\circ C$ mit Butadien in großem Überschuß versetzt und im Autoklaven auf $100-110^\circ C$ erhitzt. Nach beendeter Reaktion und Aufarbeitung des Autoklaveninhalts wurde die jeweilige Produktzusammensetzung gaschromatographisch bestimmt. In Tabelle G sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengestellt.

Wie ersichtlich ist, eignen sich insbesondere zwei Verbindungen, nämlich 8 und 37, als Katalysatorvorstufen für die Trimerisierung des Butadiens. Durch Zusatz von ϕ_3P konnte mit beiden Verbindungen Butadien in Ausbeuten $>80\%$ zu CDT trimerisiert werden. Zum zweiten läßt Tabelle G erkennen, daß in allen untersuchten Fällen nahezu ausschließlich ttt-CDT entstand und die Dimerisation weitgehend unterdrückt wurde.

Verbindung	TON ttt-CDT	Ausbeute an CDT % ^{a)}	ttt:ctt	Dimere % ^{b)}
Filtrat ^{c)}	796	68	461:1	3.48
<u>8</u> (in situ) + ϕ_3P	779	62	-	1.26
<u>8</u> + ϕ_3P	904	84	500:1	1.17
<u>37</u>	1091	69	411:1	1.61
<u>37</u> + ϕ_3P	1516	82	863:1	1.04
<u>47</u>	98	3	-	0.29

a) bezogen auf eingesetztes Butadien

b) Summe aller Dimerisationsprodukte, die im Kondensat enthalten sind.

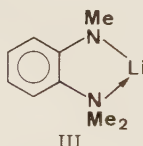
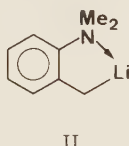
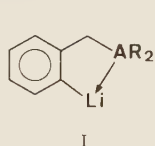
c) Filtrat der Reaktion von 10 mit Kaliumnaphthalenid

Tabelle G

D Zusammenfassung

I. Der Aufbau von Mangan- σ -Kohlenstoff-, Mangan-Stickstoff und Mangan-Phosphor-Bindungen ist ausgehend von Cp_2Mn sowohl durch doppelte Umsetzungen als auch durch Komplexsynproportionierungsreaktionen unter Erhalt der Oxidationsstufe des Mangans möglich.

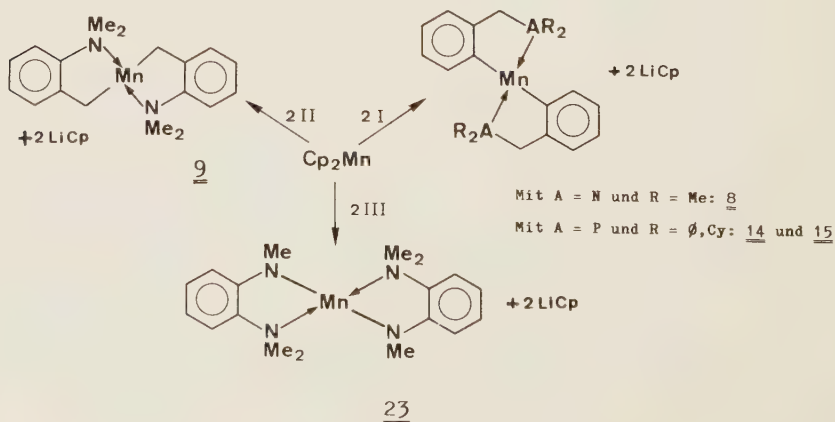
a) Durch doppelte Umsetzungen von Cp_2Mn mit Organolithiumverbindungen des Typs I und II bzw. mit dem Lithiumamid III.



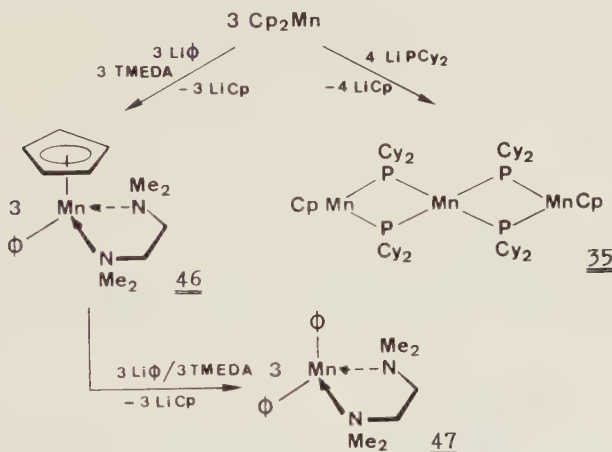
mit $A = N$ und $R = Me$

mit $A = P$ und $R = Cy, \emptyset$

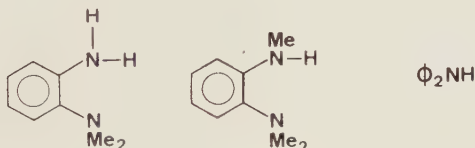
Der Austausch beider Cp-Ringe führt in die Verbindungsklasse der Bis(chelat)-Mangan-Verbindungen 9, 14 bzw. 15 und 23.



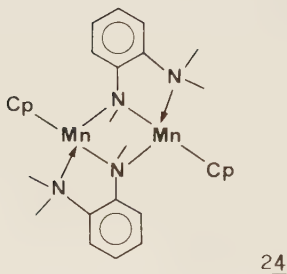
b) Die Reaktion von Cp_2Mn mit $\text{Li}\phi$ bzw. LiPCy_2 führt unter Austausch nur eines C_5H_5 -Ringes gegen den Phenylrest oder die PCy_2 -Gruppe zum Halbsandwich-Komplex 46 bzw. zum phosphidoüberbrückten Dreikernkomplex 35. Durch weitere Umsetzung von 46 mit $\text{Li}\phi$ und TMEDA erhält man die Diphenylverbindung 47.



c) Die Knüpfung von Mangan-Stickstoff-Bindungen ist nicht auf die unter Ia beschriebene Möglichkeit beschränkt, sondern gelingt besonders glatt auch durch Aminolyse mit den folgenden Aminen:

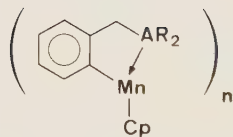
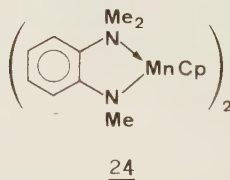
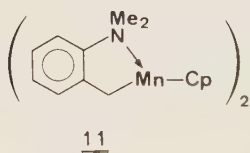


Während die Reaktion mit $\phi_2\text{NH}$ zu Cyclopentadien und zum Amid $\text{CpMn-N}\phi_2(\text{THF})_2$ (33) führt, das nach kryoskopischer Molmassenbestimmung in monomerer Form vorliegt, erhält man aus Cp_2Mn und $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHMe}$ den Zweikernkomplex 24.



Laut Röntgenstrukturanalyse werden in 24 die Manganatome von den Amidstickstoffatomen überbrückt. Sowohl die Manganatome als auch die Amidstickstoffatome weisen eine tetraedrische Koordinationsgeometrie auf.

d) Durch Komplexsynproportionierungsreaktionen von Cp_2Mn mit den unter Ia aufgeführten Bis(chelat)Manganverbindungen 8, 9, 14, 15 und 23 konnten neuartige Monocyclopentadienylmangan(II)-Komplexe synthetisiert werden.



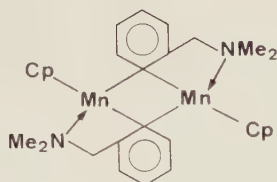
Mit A = N und R = Me: 10 (n = 2)

Mit A = P und

R = $\emptyset$, Cy: 16 und 17 (n = 1)

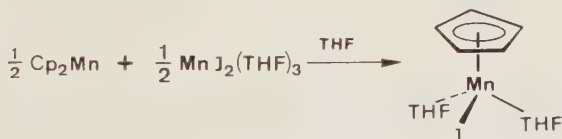
Nach kryoskopischer Molmassenbestimmung handelt es sich bei $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PR}_2)$ (R = Cy) (17) um einen Einkernkomplex, wohingegen die Verbindungen 24 und

$[\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (10) als Zweikernkomplexe und 11 in Benzol als Mischung von Monomerem und Dimerem vorliegen. Die Struktur von 10 wurde röntgenographisch aufgeklärt.



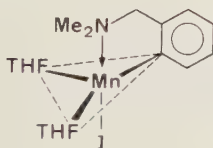
10

Mangan(II)cyclopentadienid reagiert mit Mangan(II)jodid im Sinne einer Komplexsynproportionierungsreaktion zum Halogenhalbsandwich-Komplex 27.

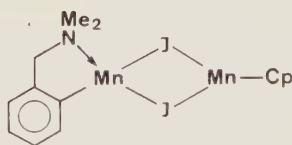


27

Die Anwendung dieses Reaktionsprinzips beschränkt sich nicht nur auf Reaktionen, bei denen Cp_2Mn als Ausgangsmaterial Verwendung findet. So erhält man durch Umsetzung von MnJ_2 mit $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Mn}$ (8) und $[\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (10) die neuartigen Mangan(II)-Komplexe 28 bzw. 29.

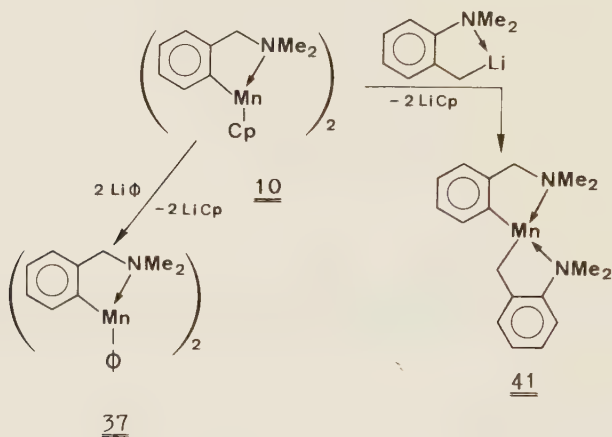


28

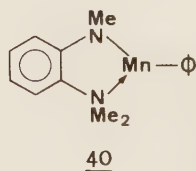


29

II. Der Austausch von Cp-Gruppen gegen andere organische Reste ist nicht nur von Cp_2Mn ausgehend möglich, sondern gelingt auch bei einigen der unter Punkt I d beschriebenen Manganverbindungen.



Während der Zweikernkomplex 10 mit $\text{Li}\phi$ zu der dimeren Phenylverbindung 37 reagiert, erhält man durch Umsetzung von 10 mit $\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ den Einkernkomplex 41 und aus $[\text{CpMn}(\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2]_2$ (24) und $\text{Li}\phi$ das monomere Amid 40.



III. Die Überführung von $[\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]_2$ (10) in einkernige Mangankomplexe gelingt durch Reaktion mit $\text{Li}\phi$ oder LiMe . Reaktionsprodukt ist dabei der at-Komplex 38 bzw. 39.

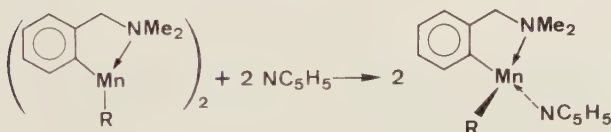


10

R = $\emptyset$: 38

R = Me : 39

Die Darstellung der sich von 10 und $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (34) ableitenden Einkernkomplexe 42 und 43 gelingt durch Basenspaltung mittels Pyridin.

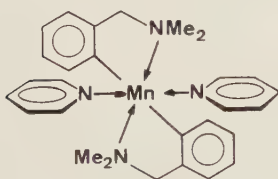


R = $\emptyset$, Cp

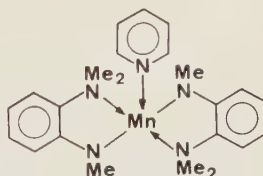
R = Cp: 42

R = $\emptyset$: 43

IV. Durch Umsetzung der koordinativ und elektronisch nicht abgesättigten Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Mn}$ (8) und $(\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{Mn}$ (23) mit Pyridin erhält man 44 bzw. 45.

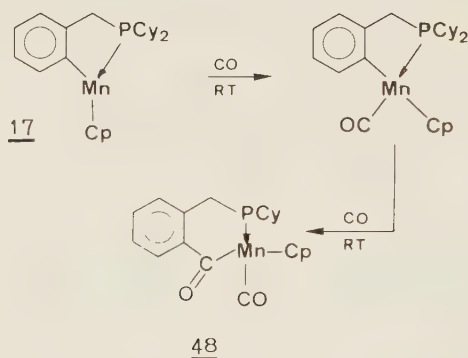


44



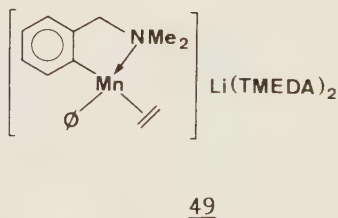
45

V. Die Carbonylierung des Halbsandwich-Komplexes 17 mit CO führte zu der Acylverbindung 48.



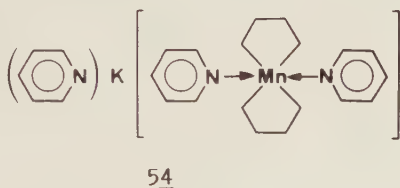
Durch IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion konnte gezeigt werden, daß vor der CO-Insertion in die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung eine Carbonylverbindung als Zwischenprodukt auftritt.

VI. Die Reduktion der Cp-freien Verbindungen $[\phi\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (37) mit einem Moläquivalent Lithium in Gegenwart von Ethen führt zu dem Mangan(I)-at-Komplex 49.



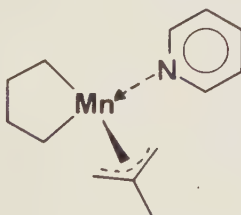
Demgegenüber ergab sich aus einer Vielzahl von Versuchen, daß die Reduktion von Komplexen des unter Punkt Id beschriebenen Typs $\text{CpMn}(\text{L}_C)$ (L_C = org. Chelatligand) sowie von $\text{CpMn}(\text{TMEDA})$ und Cp_2Mn mit einem Moläquivalent Kalium, Lithium oder Kaliumnaphthalenid in Gegenwart von Komplexbildnern zur Darstellung neuer Verbindungen offenbar nicht geeignet ist.

VII. Der Totalabbau von Cp_2Mn mit drei Moläquivalenten Kaliumnaphthalenid in Gegenwart von Ethen führt zur berechneten Menge an KCp sowie zu einer nicht näher charakterisierten "KMn"-Verbindung, die sich ihrerseits aber als Ausgangsstoff für die Darstellung neuartiger Organomanganverbindungen eignet. Diese weisen als gemeinsames Strukturelement Manganacyclopentanringe auf. So reagiert die "KMn"-Verbindung mit Pyridin zu dem at-Komplex 54.

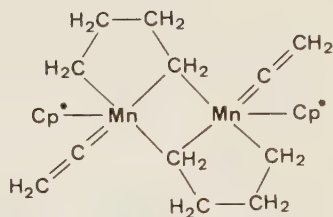
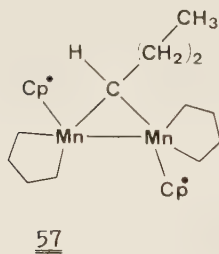


Für weitere Umsetzungen der "KMn"-Verbindung boten sich zwei Möglichkeiten an: Zum einen Reaktionen mit organischen Halogenverbindungen und zum anderen die Überführung mittels Jod in eine "JMn"-Verbindung und deren Umwandlung durch Umsetzung mit geeigneten Organolithiumverbindungen.

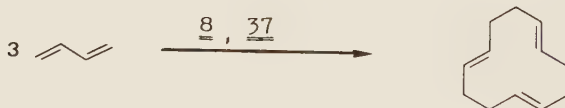
a) So erhält man durch Reaktion mit Methallylchlorid und Zugabe von Pyridin die monomere Methallylverbindung 56.



b) Umsetzung der nicht isolierten "JMn"-Verbindung mit LiCp^* führt je nach Reaktionsbedingungen zu 58 oder zu einem Gemisch aus 57 und 58.

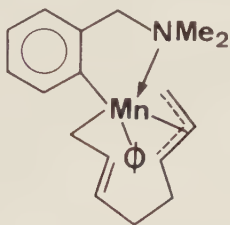


VIII. a) Einige der dargestellten Mangan(II)-Verbindungen eignen sich in einem besonderen Maße als Katalysatorvorstufen für die Cyclotrimerisation von Butadien.



Die Trimerisierung verläuft mit hohen TON und ist zudem hochselektiv. Reaktionsprodukt ist ein Gemisch, das zu mehr als 95 % aus ttt-Cyclododecatrien besteht.

b) Die isolierte Manganverbindung 68, von der bislang nur die Zusammensetzung bekannt ist, kann als Zwischenstufe der Mangan-katalysierten Cyclotrimerisation aufgefaßt werden.



68

E Experimenteller Teil

Alle Darstellungen und Reaktionen metallorganischer Komplexe wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

E 0.1. Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

Tetrahydrofuran, Ether, Pentan, Hexan, Toluol wurden über NaAlEt_4 vorgetrocknet und über Natrium/Kalium-Legierung destilliert. TMEDA und Pyridin wurden zunächst über CaH_2 und anschließend über LiAlH_4 destilliert. Butadien (Chemische Werke Hüls), H_2 (Messer-Griesheim, 99.9 %ig) wurden mit Et_2AlOEt von Spuren Sauerstoff und Wasser befreit. Ethen (Chemische Werke Hüls, metallorganisch gereinigt, reinst) und Kohlenmonoxid (BASF, 99.33 % CO ; 0.7 % H_2) wurden direkt aus der Stahlflasche entnommen und eingesetzt. Das verwendete Lithium wurde als Lithiumsand von der Firma Metallgesellschaft Frankfurt bezogen. Das Kalium stammte von der Firma Degussa Metallerzeugnisse. Dies wurde in Form kleiner Kugeln, die in siedendem Benzol durch kräftiges Rühren erhalten werden können, eingesetzt. Das für die Synthese von Cp_2Mn erforderliche MnCl_2 (Firma Fluka) wurde am HV bei Temperaturen um 250°C vom Kristallwasser befreit. Methallylchlorid wurde über P_2O_5 getrocknet. $\text{Cp}_2\text{Mn}^{5)}$, Phenyllithium⁵⁹⁾, Methyllithium⁶⁰⁾ und $\text{Me}_5\text{CpLi}^{61)}$ wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die Darstellung von Methallyllithium erfolgte in Anlehnung an das von G. Koepe⁶²⁾ für Allyllithium angewandte Verfahren.

E 0.2. Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe in Mülheim-Ruhr durchgeführt.

E 0.3. Schmelzpunkte

Wenige Kristalle eines Komplexes wurden unter Argon in ein Schmelzpunktröhrchen überführt und das Röhrchen zugeschmolzen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte im Schmelzpunktbestimmungsapparat Nr. 510 der Firma Büchi.

E 0.4. Quantitative Bestimmung umgesetzter Gasvolumina bei Reaktionen mit Kohlenmonoxid

1 bis 2 g eines Komplexes wurden in einem geeigneten Lösungsmittel an einer Gasburette mit CO umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Gas und gegebenenfalls freigesetzte gasförmige Komponenten über die Burette abgezogen und massenspektrometrisch analysiert. Die Reaktionslösung wurde zur Bestimmung freigesetzter schwerer flüchtiger Komponenten im Vakuum destilliert und gaschromatographisch analysiert.

E 0.5. Protolysen

0.5 bis 2 g des Komplexes wurden unter Argon in ein Reaktionsgefäß eingewogen und mit Ethanol, Phenol oder Benzoesäure versetzt. Bei Freisetzung gasförmiger Stoffe wurde die Reaktion an einer Gasburette durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde wie unter E 0.4 beschrieben aufgearbeitet.

E 0.6 Spektroskopische Messungen

^1H -NMR-Spektren wurden auf einem 80 MHz Bruker WP 80 FT Gerät in 5 mm-Röhrchen gemessen. ^{13}C -NMR-Spektren wurden in 10 mm-Röhrchen bei 300 MHz auf einem WH 300 Gerät der Firma Bruker vermessen. IR-Spektren wurden von KBr-Preßlingen mit einem 7199 FT IR-Spektrometer der Firma Nicolet Instrument Cooperation vermessen. Bei Aufnahmen gelöster Substanzen wurde das Lösungsmittelspektrum

rechnergesteuert subtrahiert. Alle im Spektrenanhang aufgeführten Spektren sind rechnerisch bearbeitet.

Die massenspektrometrische Bestimmung der Zusammensetzung von Gasgemischen wurde mit einem CEC 103 Spektrometer durch Regressionsanalyse unter Zuhilfenahme der Datenverarbeitung ermittelt. Das Gasvolumen des zu analysierenden Gasgemisches war zuvor bei RT bestimmt worden. Dementsprechend wurde bei der Berechnung von Äquivalentmengen ein Molvolumen von 24.0 l zugrundegelegt.

Massenspektren von festen Stoffen wurden unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian Spektrometer CH 5 gemessen. Durch Auswertung der gespeicherten Spektrenserien war eine gute Kontrolle von Probenhomogenität und eventuell eintretender Zersetzung gewährleistet⁶³⁾.

E 0.7. Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem CAD 4 Einkristalldiffraktometer durchgeführt. Apparative und rechnerische Einzelheiten sind in der Literatur⁶⁴⁾ zusammengestellt.

E 0.8. Sonstige physikalische Messungen

Gaschromatogramme wurden unter Verwendung von Glaskapillarsäulen mit verschiedenen stationären Flüssigkeiten (Squalan, Methylsilicon, Polyethylenglycol etc.)⁶⁵⁾ in unterschiedlich modifizierten Geräten mit den Trägergasen N_2 oder H_2 und Flammenionisationsdetektoren erstellt.

Die Äquivalentleitfähigkeiten wurden an etwa 0.1 m Lösungen bei 20°C in einer Meßzelle Phillips PW 9512/01 ($K = 0.735 \text{ cm}^{-1}$) mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät Phillips PW 9504/00 ermittelt.

E 1.1. $(C_6H_4CH_2NMe_2)_2Mn$ (8) aus Cp_2Mn und $o-LiC_6H_4CH_2NMe_2$

Zu einer Lösung von 12.9 g (69.7 mmol) Cp_2Mn in 400 ml THF wurden bei 0°C 19.8 g (140.3 mmol) o -Lithio- N,N -Dimethylbenzylamin in fester Form portionsweise zugegeben. Danach erwärmte man auf RT. Das Lösungsmittel wurde vollständig abgezogen, der Rückstand 3 h am HV getrocknet und danach mit 300 ml Toluol digeriert. Filtration und mehrmaliges Waschen des Lithium-Cyclopentadienids mit jeweils 40 ml Toluol ergab eine dunkelgrüne Lösung. Diese wurde so weit eingeeengt, bis sich der entstandene Niederschlag bei etwa 60°C gerade noch löste.

Kristallisation dunkelgrüner Kristalle erfolgte nach Zugabe von 30 ml Hexan bei -30°C. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 19.1 g (85 % d.Th.)

8 $(C_6H_4CH_2NMe_2)_2Mn$: $C_{18}H_{24}N_2Mn$ (MG = 323.34)

Ber. Mn 16.99 %; N 8.66 %

Gef. Mn 16.65 %; N 8.68 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol; gefunden: 338

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

3040, 1570, 1493, 845, 740 für $C_6H_4CH_2NMe_2$

MS: 323 (M^+ 13 %)

Smp. 132-134°C

E 1.2. $(C_6H_4CH_2NMe_2)_2Mn$ (8) aus $MnCl_2$ und $o-LiC_6H_4CH_2NMe_2$

Zu 3.02 g (23.99 mmol) wasserfreiem $MnCl_2$ in 100 ml THF wurden 6.8 g (48.18 mmol) $o-LiC_6H_4CH_2NMe_2$ bei RT in fester Form zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion engte man zur Trockne ein und digerierte den Rückstand mit 150 ml Toluol. Durch Filtration wurde vom LiCl abgetrennt. Weitere Aufarbeitung wie in E 1.1. beschrieben.

Ausbeute: 5.24 g (68 % d.Th.)

E 2.1. $[CpMn(C_6H_4CH_2NMe_2)]_2$ (10) aus 8 und Cp_2Mn

Zu einer Lösung von 21.3 g (65.8 mmol) 8 in 300 ml Toluol wurden bei RT 12.2 g (65.9 mmol) Cp_2Mn in fester Form zugegeben und die Reaktionsmischung 3 h bei $60^\circ C$ gerührt. Der entstandene rote Niederschlag wurde in siedendem Toluol gelöst und die Lösung heiß über eine D 4-Fritte filtriert. Kristallisation erfolgte bei RT. Die dunkelroten Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, zweimal mit Hexan gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet.

Ausbeute: 25.3 g (76 % d.Th.)

10 $[CpMn(C_6H_4CH_2NMe_2)]_2$: $C_{28}H_{34}N_2Mn$ (MG = 508.47)

Ber. Mn 21.61 %; N 5.51 %

Gef. Mn 21.88 %; N 5.66 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1005, 760 für Cp

1570, 1493, 834, 745 für $C_6H_4CH_2NMe_2$

MS: 254 (M^+ Monomeres 40 %)

Smp. $205^\circ C$

E 2.2. $[\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (10) aus Cp_2Mn und $\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$

Zu einer Lösung von 2.47 g (13.34 mmol) Cp_2Mn in 100 ml THF werden bei 0°C innerhalb von 2 h 1.94 g (13.74 mmol) $\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ in fester Form zugefügt. Nach Erwärmen auf RT engte man zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit Toluol versetzt, in eine Frittenapparatur überführt und bei 80°C 10 vom LiCl abgetrennt. Weitere Aufarbeitung wie in E 2.1. beschrieben.

Ausbeute: 2.9 g (86 % d.Th.)

E 3.1. $[(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{Mn}]_2$ (9)

Zu einer Lösung von 2.36 g (12.75 mmol) Cp_2Mn in 100 ml THF wurden 3.73 g (26.43 mmol) $\text{Li-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ bei 0°C in fester Form zugegeben. Nach Erwärmen auf RT zog man das Lösungsmittel vollständig ab, digerierte den Rückstand mit Toluol und filtrierte vom LiCp ab. Das Filtrat wurde so weit eingeeengt, bis sich der entstandene Niederschlag bei 60°C gerade noch löste. Kristallisation dunkelbrauner Kristalle erfolgte nach Zugabe der gleichen Menge Hexan bei -30°C . Die Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Et_2O gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 2.77 g (67 % d.Th.)

9 $[(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{Mn}]_2$: $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Mn}$ (MG = 646.68)

Ber. Mn 16.99 %; N 8.66 %

Gef. Mn 17.13 %; N 8.78 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1585, 1490, 1200, 920 für $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$

MS: 323 (M^+ 39 %)

Smp. 154°C

E 3.2. $[\text{CpMn}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_2$ (11)

Zu einer Lösung von 10.76 g (16.64 mmol) 9 in 200 ml Toluol wurden bei RT 6.15 g (33.22 mmol) Cp_2Mn in fester Form zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde bei 60°C von wenig Unlöslichem abfiltriert. Das Filtrat engte man so weit ein, bis sich der entstandene Niederschlag bei 60°C gerade noch löste. Kristallisation erfolgte bei RT. Die grünen Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Et_2O gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet.

Ausbeute: 13.8 g (82 % d.Th.)

11 $[\text{CpMn}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_2$: $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Mn}_2$ (MG = 508.47)

Ber. Mn 21.61 %; N 5.51 %

Gef. Mn 21.53 %; N 5.39 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol; gefunden: 486

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1590, 1483, 1200, 910, 760, 750-720 für $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$

1009, 770 für Cp

Smp. 140°C

E 4.1. $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}^{\text{O}}\text{O})_2\text{Mn}$ (14)

Zu einer Lösung von 15.0 g (42.09 mmol) $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}^{\text{O}}\text{O}$ (Et_2O) (12) in 150 ml THF wurden bei 0°C 3.8 g (20.53 mmol) Cp_2Mn in fester Form zugefügt. Man erwärmte auf RT, zog das Lösungsmittel vollständig ab und trocknete den Rückstand 3 h am HV. Anschließend wurde dieser mit 150 ml Toluol digeriert und das LiCp abfiltriert. Das Filtrat wurde so weit eingeeengt, bis sich der entstandene Niederschlag bei etwa 50°C gerade noch löste. Nach Zugabe von Hexan erfolgte Kristallisation hellbeige-farbener Kristalle. Diese wurden von der Mutterlauge

befreit, mit Et₂O gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 9.1 g (73 % d.Th.)

14 (C₆H₄CH₂P~~h~~₂)₂Mn: C₃₈H₃₂P₂Mn (MG = 605.56)

Ber. Mn 9.07 %; P 10.23 %

Gef. Mn 9.21 %; P 10.46 %

IR (KBr) alle Werte in cm⁻¹:

1580, 1565, 1490, 840, 740, 690, 480 für C₆H₄CH₂P~~h~~₂

Smp. 181°C

E 4.2. CpMn(C₆H₄CH₂P~~h~~₂) (16)

Zu einer Lösung von 1.8 g (2.97 mmol) 14 in 40 ml Toluol wurden 0.55 g (2.97 mmol) Cp₂Mn in fester Form zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion kristallisierte man den entstandenen roten Niederschlag aus Toluol in der Wärme um.

Kristallisation erfolgte erst bei RT, dann bei 0°C. Die roten Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Et₂O gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.46 g (62 % d.Th.)

16 CpMn(C₆H₄CH₂P~~h~~₂): C₂₄H₂₁P₂Mn (MG = 395.35)

Ber. Mn 13.90 %; P 7.83 %

Gef. Mn 14.19 %; P 8.03 %

IR (KBr) alle Werte in cm⁻¹ u.a.:

1590, 1560, 1490, 1480, 745, 695 für C₆H₄CH₂P~~h~~₂

1000, 760 für Cp

Smp. 145°C

E 4.3. Darstellung von $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2(\text{Et}_2\text{O})$ (13)

E 4.3.1. Cy_2PBr

Aus 120 g (4.94 mol) Magnesium und 240 ml (2.02 mol) Cyclohexylchlorid bereitete man in insgesamt 1500 ml Et_2O eine Grignard-Lösung (1.19 m). Die erste Hälfte dieser Lösung wurde dann bei -78°C und die zweite Hälfte bei -35°C zu 242.3 g (0.895 mol) PBr_3 in 500 ml Et_2O zugetropft. Anschließend erwärmte man auf RT, filtrierte vom hellgelben Niederschlag ab und wusch diesen kräftig mit Et_2O . Das Lösungsmittel wurde vollständig abgezogen und der Rückstand am HV destilliert.

p: 10^{-4} Torr; Kp. 97°C

Ausbeute: 150 g (60 % d.Th.)

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{PBr}$ (MG = 277.19)

E 4.3.2. $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2$

Aus 2.7 g (0.111 mol) Magnesium und 27.5 g (0.110 mol) o-Brombenzylbromid bereitete man in insgesamt 150 ml Et_2O eine Grignard-Lösung. 30 g (0.108 mol) Cy_2PBr in 40 ml Et_2O wurden danach zur Grignard-Lösung so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur 28°C nicht überstieg. Anschließend wurde 1 Stunde bei RT nachgerührt, die Reaktionsmischung mit 10 %-iger wäßriger NH_4Cl -Lösung zersetzt, von Unlöslichem abfiltriert und das Filtrat vollständig vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand versetzte man mit 20 ml THF und ca. 150 ml Ethanol. Die Kristallisation farbloser Kristalle erfolgte bei -30°C .

Ausbeute: 15.8 g (40 % d.Th.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{PBr}$ (MG = 367.31)

E 4.3.3. o-LiC₆H₄CH₂PCy₂(Et₂O)

Zu einer Lösung von 43.4 g (0.118 mol) o-BrC₆H₄CH₂PCy₂ in ca. 300 ml Et₂O wurden bei 0°C langsam 67 ml einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan (1.78 m = 0.119 mol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe erwärmte man auf RT und filtrierte vom ausgefallenen Produkt ab. Der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen und das farblose Pulver am ÖV bei RT getrocknet.

Ausbeute: 25.5 g (58 % d.Th.)

13 o-LiC₆H₄CH₂PCy₂(Et₂O): C₂₃H₃₈OPLi (MG = 368.47)

Ber. P 8.41 Li 1.88

Gef. P 8.48 Li 1.91

E 4.4. (C₆H₄CH₂PCy₂)₂Mn (15)

Zu einer Lösung von 14.14 g (38.37 mmol) o-LiC₆H₄CH₂PCy₂(Et₂O) (13) in 150 ml THF wurden bei 0°C 3.55 g (19.16 mmol) Cp₂Mn in fester Form zugegeben. Unter Rühren erwärmte man auf RT. Nach Beendigung der Reaktion wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand 3 h am HV getrocknet. Anschließend digerierte man mit 250 ml Toluol und filtrierte vom LiCp ab. Das Filtrat wurde so weit eingengt, daß sich der entstandene Niederschlag bei etwa 50°C gerade noch löste. Durch Zugabe der gleichen Menge Hexan und Abkühlung auf -30°C erfolgte Kristallisation. Die hellbeige-farbenen Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 7.1 g (59 % d.Th.)

15 (C₆H₄CH₂PCy₂)₂Mn: C₃₈H₅₆P₂Mn (MG = 629.76)

Ber. Mn 8.72 %; P 9.84 %

Gef. Mn 8.74 %; P 9.93 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1565, 1490, 850, 720 für $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2$

E 4.5. $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2)$ (17)

Es wurden bei RT zu 6.1 g (9.69 mmol) 15 in 200 ml Toluol 1.78 g (9.61 mmol) Cp_2Mn in fester Form zugegeben. Danach erwärmte man die Reaktionsmischung so lange auf 40°C , bis sich das Cp_2Mn völlig umgesetzt hatte. Der entstandene rote feinkristalline Niederschlag wurde bei 70°C in Lösung gebracht und von wenig Unlöslichem abfiltriert. Die Kristallisation roter Kristalle erfolgte zuerst bei RT und danach bei -30°C . Die Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 6.2 g (79 % d.Th.)

17 $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2)$: $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{PMn}$ (MG = 407.44)

Ber. Mn 13.48 %; P 7.60 %

Gef. Mn 13.15 %; P 7.48 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1565, 1490, 851, 725 für $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2$

1003, 750 für Cp

MS: 407 (M^+ 71 %)

Smp. 168°C

E 5. N-Lithio-N,N'-trimethyl-o-phenylen-diamin (22)

E 5.1. o-Nitro-N,N-dimethylanilin (18)

In einem Autoklaven wurden 57 g (361 mmol) o-Chlornitrobenzol in ca. 160 ml Ethanol zusammen mit 65 g einer 40 %-igen, wäßrigen Dimethylamin-Lösung und 0.5 g Cu-Pulver 8 h bei 130°C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde vom Cu-Pulver

abfiltriert, Ethanol im WV entfernt und das zurückgebliebene Öl mit 500 ml ca. 4 n HCl gerührt. Nach Extraktion mit viermal je 200 ml Et₂O (Et₂O-Phase verworfen) wurde die wäßrige Phase mit 30 %-iger NaOH alkalisch gestellt und so lange mit Et₂O extrahiert, bis sich dieser nur noch schwach gelb färbte. Nach Trocknung über CaCl₂ o.ä. wurde der Et₂O im WV entfernt und der Rückstand am ÖV destilliert.

p: 0.1 Torr; Kp: 84°C

Ausbeute: 42 g (70 % d.Th.)

18 C₈H₁₀N₂O (MG = 166.18)

E 5.2. N,N-Dimethylphenylendiamin (19)

28.7 g (172 mmol) 18 wurden in ca. 500 ml Methanol gelöst und an einem Pd-Katalysator (0.5 % Pd auf Kohle) hydriert. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom Katalysator abfiltriert, Ethanol im WV entfernt und das zurückgebliebene Öl im WV destilliert.

p: 7 Torr; Kp: 80-85°C

Ausbeute: 22.5 g (84 % d.Th.)

19 C₈H₁₂N₂ (MG = 136.20)

E 5.3. o-(N,N-Dimethylamin)formanilid (20)

21.7 g (159 mmol) 19 und 11.0 g (239 mmol) Ameisensäure wurden in ca. 150 ml Benzol gelöst und am Wasserabscheider 6-8 h gekocht. Anschließend wurde die Reaktionslösung bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand zweimal mit Hexan gewaschen und am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 24.2 g (93 % d.Th.)

20 C₉H₁₂N₂O (MG = 164.21)

E 5.4. N,N,N'-Trimethyl-o-phenylendiamin (21)

In einer Aufschlammung von 10 g LiAlH_4 (263 mmol) in 500 ml Et_2O wurden 20.8 g (127 mmol) 20 portionsweise so eingetragen, daß der Et_2O leicht siedete. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 3 h bei dieser Temperatur und hydrolysierte anschließend bei RT. Der Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit 100 ml Et_2O gewaschen. Von den vereinigten Et_2O -Phasen zog man den Ether am WV ab und destillierte den Rückstand am ÖV.

p: 0.1 Torr; Kp: 49-52°C

Ausbeute: 18.0 g (94 % d.Th.)

21 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$ (MG = 150.23)

E 5.5. N-Lithio-N,N',N'-Trimethyl-o-phenyldiamin (22)

Zu einer Lösung von 8.4 g (56 mmol) 21 in ca. 100 ml Et_2O wurden bei -30°C langsam 35 ml einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan (1.775 m = 62 mmol) zuge-
tropft. Nach beendeter Zugabe erwärmte man auf RT und filtrierte vom ausgefalle-
nen Produkt ab. Der Rückstand wurde mit Et_2O gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute: 8.6 g (79 % d.Th.)

22 $\text{Li-NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$; $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{0.5}\text{Li}$ (MG = 193.22)

Ber. Li 3.59 %

Gef. Li 3.69 %

E 6. $(\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{Mn}$ (23)

Zu einer Lösung von 3.50 g (18.11 mmol) 22 in 100 ml THF wurden 1.68 g (9.07 mmol) Cp_2Mn bei 0°C in fester Form zugegeben. Man erwärmte auf RT, zog das Lö-
sungsmittel vollständig ab und trocknete den Rückstand 3 h am HV. Der Rückstand

wurde anschließend mit 100 ml Toluol digeriert. Filtration und mehrmaliges Waschen des LiCp ergab ein dunkelgrünes Filtrat. Dieses wurde so weit eingeeengt, daß sich der entstandene Niederschlag bei 60°C gerade noch löste. Zugabe von 10 ml Hexan und Abkühlung auf RT führten zur Kristallisation von hellgrünen Kristallen. Diese wurden von der Mutterlauge befreit, zweimal mit Et₂O gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 2.3 g (72 % d.Th.)

23 (NMeC₆H₄NMe₂)₂Mn: C₁₈H₂₆N₄Mn (MG = 353.37)

Ber. Mn 15.55 %; N 15.85 %

Gef. Mn 15.42 %; N 16.65 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol; gefunden: 480

IR (KBr) alle Werte in cm⁻¹ u.a.:

1590, 1510, 1490, 1320, 912, 820, 740 für NMeC₆H₄NMe₂

MS: 353 (M⁺ 100 %)

Smp. 184°C

E 6.1. [CpMn(NMeC₆H₄NMe₂)]₂ (24) aus 23 und Cp₂Mn

Zu einer Lösung von 3.82 g (10.81 mmol) 23 in 100 ml Toluol wurden bei RT 2.0 g (10.8 mmol) Cp₂Mn in fester Form zugegeben. Man erwärmte auf 60°C. Nach Abschluß der Reaktion wurde die dunkelgrüne Lösung durch Filtration in der Siedehitze von wenig Unlöslichem befreit. Die Kristallisation erfolgte zuerst bei RT und danach bei -30°C. Die dunkelgrünen Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Et₂O gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 4.24 g (73 % d.Th.)

24 $[\text{CpMn}(\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_2$: $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Mn}_2$ (MG = 538.5)

Ber. Mn 20.40 %; N 10.40 %

Gef. Mn 20.76 %; N 10.70 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1590, 1510, 1490, 1330, 1010, 920, 810, 780-720

Smp. 186°C

E 6.2. $[\text{CpMn}(\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_2$ (24) aus 21 und Cp_2Mn

Zu 6.8 g (36.73 mmol) Cp_2Mn in 200 ml Toluol wurden bei RT 6.0 g (39.94 mmol) 21 zugefügt. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmte man 1 h auf 60°C . Nach Wiederabkühlung auf RT trennte man das Rohprodukt vom C₆H₆ ab und kristallisierte aus siedendem Toluol um. Weitere Aufarbeitung wie in E 6.1. beschrieben.

Ausbeute: 7.02 g (71 % d.Th.)

E 7.1. $\text{CpMnJ}(\text{THF})_2$ (27)

Zu einer Lösung von 5.47 g (29.55 mmol) Cp_2Mn in 200 ml THF wurden bei RT 15.08 g (29.57 mmol; MG = 510) 26 in fester Form hinzugefügt. Nach wenigen Minuten lag eine blaugrüne Lösung vor. Wenig Unlösliches wurde bei RT abfiltriert und das Filtrat so weit eingeeengt, daß sich der entstandene Niederschlag gerade noch bei 35°C löste. Kristallisation erfolgte nach Zugabe von 20 ml Et_2O bei -30°C . Die türkisfarbenen Kristalle wurden bei -30°C von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Et_2O gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 17.24 g (75 % d.Th.)

42 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MnJ}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$: $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{JO}_2\text{Mn}$ (MG = 391.15)

Ber. C 39.92 %; H 5.41 %; J 32.44 %; Mn 14.05 %

Gef. C 39.93 %; H 5.39 %; J 32.24 %; Mn 14.16 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol; gefunden: 315

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1010, 770 für Cp

1020, 865 für THF komplexiert

Smp. 69°C

E 7.2. $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{MnJ}(\text{THF})_2$ (28)

Zu einer Lösung von 4.62 g (9.09 mmol) 8 in 50 ml THF wurden 4.65 g (9.11 mmol; MG = 510) 26 bei RT in fester Form zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmte man 15 Minuten auf 35°C . Danach wurde die Hälfte des Lösungsmittels abgezogen. Kristallisation blaßgrüner Kristalle erfolgte nach Zugabe von ca. 10 ml Et_2O bei -30°C . Die Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Et_2O gewaschen und bei 0°C am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 5.18 g (62 % d.Th.)

28 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{MnJ}(\text{THF})_2$: $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{JMnNO}_2$ (MG = 460.26)

Ber. C 44.36 %; H 6.13 %; N 3.04 %; J 27.57 %; Mn 11.94 %

Gef. C 44.22 %; H 6.14 %; N 3.01 %; J 27.68 %; Mn 11.84 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol; gefunden: 416

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1570, 1490, 842, 740 für $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$

1025, 870 für komplexiertes THF

MS: Zersetzung

Smp. 54°C

E 7.3. $\text{Cp}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Mn}_2\text{J}_2$ (29)

Zu 4.51 g (8.84 mmol; MG = 510) 26 in 60 ml THF wurden 2.25 g (4.43 mmol) 10 bei RT in fester Form hinzugefügt und nach Beendigung der Reaktion zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen. Kristallisation erfolgte nach Zugabe von Hexan bei -30°C . Die dunkelroten Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 2.6 g (52 % d.Th.)

29 $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Mn}_2\text{J}_2$: $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{J}_2\text{NMn}_2$ (MG = 562.98)

Ber. C 29.87 %; H 3.04 %; N 2.49 %; J 45.08 %; Mn 19.52 %

Gef. C 29.98 %; H 3.10 %; N 2.68 %; J 44.89 %; Mn 19.35 %

Smp. 95°C unter Zersetzung

E 8. $\text{CpMnNO}_2(\text{THF})_2$ (33)

Zu einer Lösung von 3.35 g (19.79 mmol) Diphenylamin in 40 ml THF wurden bei RT 3.66 g (19.76 mmol) Cp_2Mn in fester Form zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion zog man das Lösungsmittel vollständig ab, digerierte den Rückstand in 40 ml Et_2O und überführte ihn in eine Frittenapparatur. Der Niederschlag wurde aus 20 ml THF bei 40°C umkristallisiert. Kristallisation erfolgte bei -30°C . Die schwach türkisfarbenen Kristalle wurden bei -30°C von der Mutterlauge befreit, mit Et_2O gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 2.73 g (32 % d.Th.)

33 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NMn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$: $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Mn}$ (MG = 432.47)

Ber. Mn 12.70 %; N 3.24 %

Gef. Mn 12.40 %; N 3.26 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol; gefunden: 410

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1590, 1490, 1310, 750, 690 für $-\text{NO}_2$

1005, 760 für Cp

2980, 2870, 1360, 1025, 873 für THF komplexiert

E 9. $[\text{CpMn}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_2$ (34)

Zu einer Lösung von 3.44 g (15.58 mmol) Cp_2Mn in 40 ml THF wurden bei RT 5.1 g (37.44 mmol) 19 in 50 ml THF zugegeben. Den sofort auftretenden türkisfarbenen Niederschlag filtrierte man ab und kristallisierte ihn aus siedendem THF um. Die Kristallisation erfolgte zuerst bei RT und danach bei -30°C . Die türkisfarbenen Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Et_2O gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet.

Ausbeute: 3.2 g (80 % d.Th.)

34 $[(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}]_2$: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Mn}$ (MG = 510.44)

Ber. Mn 21.35 %; N 10.98 %

Gef. Mn 21.71 %; N 10.91 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

3300, 1590, 1490, 1290, 920, 750 für $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$

1010, 760 für Cp

MS: 255 (M^+ Monomeres 10 %)

Smp. 200°C unter Zersetzung

E 10. $\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\text{PCy}_2)_4$ (35)

Zu einer Lösung von 1.34 g (6.56 mmol) Cy_2PLi in 60 ml THF wurden bei 45°C 0.9 g (4.86 mmol) Cp_2Mn langsam in fester Form zugefügt. Aus der Lösung kristallisierten bei -30°C kleine rote Kristalle aus. Diese wurden von der Mutterlauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.15 g (65 %)

35 $\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\text{PCy}_2)_4$: $\text{C}_{58}\text{H}_{98}\text{P}_4\text{Mn}_3$ (MG = 1084.14)

Ber. Mn 15.20 %; P 11.43 %

Gef. Mn 15.04 %; P 11.34 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1445, 1260, 1175, 1105, 880, 848, 725 für Cy_2P

990, 760 für Cp

E 11. Reaktion von $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ (10)

E 11.1. $[\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$ (37) aus $\text{Li}\phi$ und 10

Zu einer Lösung von 4.80 g (9.44 mmol) 10 in 50 ml THF wurden 1.75 g (18.95 mmol) 91 %-iges Lithiumphenyl bei RT in fester Form zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion zog man das Lösungsmittel vollständig ab, trocknete den Rückstand 2 h am HV und digerierte danach mit 100 ml Toluol. Man filtrierte vom LiCp ab und engte das Filtrat so weit ein, daß bei 60°C eine klare Lösung vorlag. Durch Zugabe von 20 ml Hexan erhielt man bei RT braune Kristalle. Diese wurden von der Mutterlauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 4.35 g (87 % d.Th.)

37 $[(C_6H_5)Mn(C_6H_4CH_2NMe_2)]_2: C_{30}H_{34}N_2Mn_2$ (MG = 532.49)

Ber. Mn 20.63 %; N 5.26 %

Gef. Mn 20.86 %; N 5.30 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol, gefunden: 565

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1595, 1480, 739, 700 für ϕ

1570, 1495, 845, 745 für $C_6H_4CH_2NMe_2$

Smp. 105°C unter Zersetzung

E 11.2. $(C_6H_4CH_2NMe_2)(Me)_2MnLi(TMEDA)_2$ (39) aus 10 und MeLi

Zu einer Lösung von 1.68 g (3.30 mmol) 10 in 40 ml THF wurden bei 0°C 7 ml (13.3 mmol) einer 1.9 m MeLi-Ether-Lösung langsam zugegeben. Man erwärmte auf RT und zog das Lösungsmittel vollständig ab. Nach Trocknung am HV bei 60°C wurde der Rückstand mit Et_2O aufgenommen und die orangefarbene Lösung vom LiCp durch Filtration befreit. Durch Einengen des Filtrates und Zugabe von 5 ml TMEDA erhielt man bei -30°C gelbe Kristalle. Diese wurden bei -30°C von der Mutterlauge befreit und mit kaltem Et_2O gewaschen. Die Kristalle zerfließen bei mehrstündigem Stehen bei RT zu einem viskosen orangefarbenen Öl. Rekristallisation ist möglich.

Ausbeute: 1.72 g (57 % d.Th.)

39 $(C_6H_4CH_2NMe_2)Mn(Me)_2Li(TMEDA)_2: C_{23}H_{50}N_5MnLi$ (MG = 458.57)

Ber. Mn 11.98 %; Li 1.51 %; N 15.27 %

Gef. Mn 12.30 %; Li 1.59 %; N 15.59 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1565, 1355, 1248, 1015, 850, 740, 710 für $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$

1178, 1160, 1130, 1070, 948, 789 für TMEDA komplexiert

E 11.2.1. Protolyse von 39

An einer Gasbürette wurden 1.27 g (2.77 mmol) 39 in 25 ml THF mit 1.0 g (10.63 mmol) Phenol bei -78°C versetzt. Man erwärmte auf RT und zog nach 6 h die gasförmigen Anteile ab. Die Analyse ergab 86.5 % Methan.

E 11.3. $(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Mn}$ (41) aus 10 und $\text{Li-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$

Zu einer Lösung von 0.71 g (1.4 mmol) 10 in 20 ml THF wurden bei RT 0.4 g (2.98 mmol) $\text{Li-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ in fester Form zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion zog man das Lösungsmittel ab und trocknete den Rückstand 3 h am HV. Danach wurde mit Toluol versetzt und bei 60°C vom LiCp abfiltriert. Nach wenig Einengen des Filtrates erfolgte bei -30°C Kristallisation. Die roten Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei RT am öV getrocknet.

Ausbeute: 0.7 g (77 % d.Th.)

41 $(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Mn}$: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Mn}$ (MG = 323.34)

Ber. Mn 16.99 %; N 8.66 %

Gef. Mn 17.15 %; N 8.93 %

Smp. $100-105^\circ\text{C}$

E 11.4. $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (42) aus 10 und Pyridin

Zu 1.42 g (2.79 mmol) 10 in 30 ml Toluol wurden bei RT 2.5 ml (30.91 mmol) Pyridin zugegeben. Es resultierte eine rotorange-farbene Lösung. Zugabe von 10 ml Hexan ergab bei -30°C gelbe Kristalle. Diese wurden bei -30°C von der Mutter-

lauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.51 g (81 % d.Th.)

42 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$)(C_5H_5)($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)Mn: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Mn}$ (MG = 333.34)

Ber. Mn 16.48 %; N 8.25 %

Gef. Mn 15.88 %; N 8.25 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol, gefunden: 346

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1598, 1480, 1210, 1070, 1032, 970, 747, 700 für Pyridin

1110, 1002, 760 für Cp

1570, 1495, 1350, 1240, 1013, 846, 740 für $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$

Smp. 150°C unter Zersetzung

E 12.1. ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$)(ϕ)₂MnLi(TMEDA)₂ (38) aus 37 und Li ϕ

Zu 2.89 g (5.43 mmol) 37 in 60 ml Et_2O wurden bei -30°C 0.92 g (10.95 mmol) ϕLi zugefügt. Man erwärmte auf RT, filtrierte von wenig Unlöslichem ab und gab zur rotgelben Lösung 5 ml TMEDA. Die hellgelbe feinkristalline Ausfällung wurde bei 0°C abfiltriert, mehrmals mit kaltem Et_2O gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.
Ausbeute: 5.6 g (88 % d.Th.)

38 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$)(C_6H_5)₂MnLi(TMEDA)₂: $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{N}_5\text{LiMn}$ (MG = 582.71)

Ber. Mn 9.43 %; Li 1.19 %; N 12.02 %

Gef. Mn 9.15 %; Li 1.18 %; N 11.80 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1598, 1475, 740, 705 für ϕ

1565, 1490, 850, 750 für $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$

1290, 1030, 950, 790 für TMEDA

Smp. 90-95°C

E 12.2. $\phi\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (43) aus 37 und Pyridin

Zu einer Lösung von 1.31 g (2.46 mmol) 37 in 50 ml THF wurden bei RT 5 ml (61.82 mmol) Pyridin zugegeben. Die daraus resultierende hellrote Lösung engte man zur Trockne ein und nahm den Rückstand in Toluol auf. Kristallisation erfolgte nach Zugabe von 5 ml Hexan bei -30°C. Die gelben Kristalle wurden bei -30°C von der Mutterlauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.4 g (82 % d.Th.)

43 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Mn}$: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Mn}$ (MG = 345.35)

Ber. Mn 15.91 %; N 8.11 %

Gef. Mn 15.72 %; N 7.82 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol, gefunden: 355

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1600, 1570, 1480, 1210, 845, 760, 720, 700, 690

Smp. 115°C

E 13. $\phi\text{Mn}(\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)$ (40)

Zu einer Lösung von 2.73 g (5.07 mmol) 24 in 100 ml THF wurden 0.85 g (10.23 mmol) ϕLi bei 0°C in fester Form zugegeben. Man erwärmte auf RT und engte die rotorangefarbene Lösung zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit 50 ml Toluol digeriert und LiCp durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde eingeeengt, bis ein leicht viskoser Rückstand vorlag, und bei 60°C mit ca. 10 ml Hexan versetzt. Kristallisation erfolgte bei RT. Die hellbraunen Kristalle wurden von der

Mutterlauge abgetrennt, mit Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 2.35 g (82 % d.Th.)

40 $(C_6H_5)(NMeC_6H_4NMe_2)Mn$: $C_{15}H_{18}N_2Mn$ (MG = 281.26)

Ber. Mn 19.53 %; N 9.96 %

Gef. Mn 19.78 %; N 10.03 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol, gefunden: 305

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1590, 1483, 735, 705 für ϕ

1590, 1483, 1320, 920, 820, 750 für $NMeC_6H_4NMe_2$

Smp. $100^{\circ}C$

E 14. $(C_6H_4CH_2NMe_2)_2Mn(C_5H_5N)_2$ (44)

Zu einer Lösung von 1.37 g (4.24 mmol) 8 in 30 ml THF wurde bei RT 1 ml (12.36 mmol) Pyridin zugegeben. Die hieraus resultierende orangefarbene Lösung engt man so weit ein, daß sich der entstandene Niederschlag gerade noch bei $40^{\circ}C$ löste. Kristallisation hellgelber Kristalle erfolgte bei $-30^{\circ}C$. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mehrmals mit kaltem Et_2O gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.22 g (60 % d.Th.)

44 $(C_6H_4CH_2NMe_2)_2(C_5H_5N)_2Mn$: $C_{28}H_{34}N_4Mn$ (MG = 481.55)

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1570, 1350, 1235, 1035, 998, 850, 740 für $C_6H_4CH_2NMe_2$

1635, 1598, 1210, 1070, 1008, 740, 708 für Pyridin

E 15. $(\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (45)

Zu einer Lösung von 0.62 g (1.75 mmol) 23 in 50 ml THF wurden bei RT 3 ml (37.1 mmol) Pyridin zugefügt und der entstandene Niederschlag aus siedendem THF umkristallisiert. Kristallisation erfolgte zuerst bei RT und danach bei -30°C . Die orangefarbenen Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Et_2O gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 0.52 g (69 % d.Th.)

45 $(\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Mn}$: $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{Mn}$ (MG = 432.46)

Ber. Mn 12.70 %; N 16.19 %

Gef. Mn 12.54 %; N 16.39 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1590, 1510, 1330, 1300, 1040, 920, 818, 740 für $\text{NMeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$

1630, 1600, 1208, 1005, 740, 705 für Pyridin

E 16. $\text{CpMn}(\text{TMEDA})$ (46)

Zu einer Lösung von 7.83 g (42.3 mmol) Cp_2Mn in 200 ml THF wurden bei 0°C 3.9 g (42.3 mmol) 91 %-iges Phenyllithium in fester Form zugegeben. Man erwärmte auf RT und engte die rote Lösung zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mehrere Stunden mit einem Gemisch aus Et_2O /TMEDA (3:1) digeriert; LiCp ging in Lösung, die Manganverbindung blieb in Form eines nahezu farblosen Pulvers zurück. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Et_2O gewaschen. Den Rückstand löste man bei 35°C mit THF von der Fritte. Kristallisation erfolgte nach Zugabe von 10 ml Et_2O bei -30°C . Die türkisfarbenen Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Et_2O gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 10.2 g (77 % d.Th.)

46 $(C_6H_5)(C_5H_5)Mn(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$; $C_{17}H_{26}N_2Mn$ (MG = 313.35)

Ber. Mn 17.53 %; N 8.94 %

Gef. Mn 17.06 %; N 8.78 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1005, 755 für Cp

1595, 1480, 735, 700 für ϕ

1460, 1280, 1030, 790 für TMEDA

Smp. $160^{\circ}C$

E 16.1. Protolyse von 46

1.98 g (6.32 mmol) 46 wurden in 30 ml THF gelöst und mit 2 g (16.34 mmol) Benzoesäure bei RT versetzt. Nach 24 h wurde die flüssige Phase abkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Man fand 3.45 mmol (55 %) Benzol und 3.67 mmol (58 %) CpH.

E 17. $\phi_2Mn(TMEDA)$ (47)

Zu einer Lösung von 2.09 g (6.67 mmol) 46 in 60 ml THF wurden bei RT 0.62 g (6.67 mmol) 91 %-iges Phenyllithium in fester Form gegeben. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand mit einem Gemisch aus Et_2O /TMEDA (3:1) digeriert. LiCp ging in Lösung, die Manganverbindung blieb zurück. Filtration ergab einen nahezu farblosen Niederschlag. Dieser wurde bei RT mit ca. 40 ml Toluol in Lösung gebracht. Kristallisation erfolgte nach Zugabe von 10 ml Hexan bei $-30^{\circ}C$. Die beigefarbenen Kristalle wurden bei $-30^{\circ}C$ von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet. Ausbeute: 0.95 g (44 % d.Th.)

47 $(C_6H_5)_2Mn(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$: $C_{18}H_{26}N_2Mn$ (MG = 325.36)

Ber. C 66.45 %; H 8.05 %; N 8.61 %; Mn 16.89 %

Gef. C 65.26 %; H 8.09 %; N 8.85 %; Mn 17.73 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1595, 1480, 740, 730, 700 für ϕ

1460, 1285, 1030, 790 für TMEDA

Smp. $144^{\circ}C$

E 17.1. Protolyse von 47

Zu 590 mg (1.81 mmol) 47 fügte man bei RT 8 ml einer 1.7 m Phenol-THF-Lösung (13.6 mmol) zu. Nach 24 h wurde die flüssige Phase abkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Man fand 3.53 mmol Benzol (98 %).

E 18. $CpMn(C_6H_4PCy)_2(CO)_2Mn$ (48) durch Reaktion von

$CpMn(C_6H_4CH_2PCy_2)$ (17) mit CO

E 18.1. Reaktionstemperatur $25^{\circ}C$; Reaktionszeit 26 h

0.96 g (2.36 mmol) 17 wurden in 50 ml THF gelöst und an einer Gasbürette bei RT mit CO gerührt. Man beobachtete die Aufnahme von insgesamt 1.8 Äquivalenten CO. Das Lösungsmittel wurde vollständig abgezogen und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Kristallisation erfolgte nach Zugabe von Hexan bei $-30^{\circ}C$. Die hellgrünen Kristalle wurden bei $-30^{\circ}C$ von der Mutterlauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 0.14 g (13 % d.Th.)

48 $(C_5H_5)(C_6H_4CH_2PCy_2)(CO)_2Mn$: $C_{26}H_{33}O_2PMn$ (MG = 463.46)

Ber. Mn 11.85 %; P 6.68 %

Gef. Mn 12.48 %; P 7.31 %

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} :

CO: 1528 ($\nu \text{ C=O}$)

1869 ($\nu \text{ C=O}$)

sowie u.a.: 1565, 1495, 852, 723 für $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PCy}_2$

1000, 770 für Cp

E 18.2. Reaktionstemperatur 45°C ; Reaktionszeit 6 h

2.4 g (5.89 mmol) 15 wurden in 50 ml THF gelöst und bei 45°C mit CO gerührt.

Nach 6 h ist die CO-Aufnahme abgeschlossen. Die Aufarbeitung ist analog zu der von E 18.1.

Ausbeute: 1.1 g (40 % d.Th.)

Ber. Mn 11.85 %; P 6.68 %

Gef. Mn 12.57 %; P 6.89 %

IR (KBr): Spektrum identisch mit dem von E 18.1.

E 19. $\phi\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{C}_2\text{H}_4) \text{Li}(\text{TMEDA})_2$ (49)

4.75 g (8.92 mmol) 37 wurden in 100 ml THF gelöst. Diese Lösung kühlte man auf -45°C , sättigte mit Ethylen und fügte hierzu 0.13 g (18.73 mmol) Li-Sand. Nach 2 Tagen und Aufnahme von 384 ml (16 mmol) Ethen lag eine violette Lösung vor.

Durch Filtration bei -78°C wurde vom überschüssigen Li abgetrennt, das Filtrat bei -30°C weitgehend eingeeengt und der Rückstand bei -30°C mit 150 ml Et_2O und 20 ml TMEDA versetzt. Kristallisation erfolgte bei -30°C . Die blau-violetten Kristalle wurden bei -30°C von der Mutterlauge befreit, bei -30°C mit Et_2O gewaschen und bei -30°C 4 h am HV getrocknet.

Ausbeute: 5.89 g (62 % d.Th.)

49 $(C_6H_4CH_2NMe_2)(C_6H_5)(C_2H_4)MnLi(TMEDA)_2$: $C_{29}H_{53}N_5MnLi$ (MG = 533.66)

Ber. Mn 10.29 %; Li 1.30 %; N 13.12 %

Gef. Mn 10.63 %; Li 1.31 %; N 13.45 %

E 19.1. Protolyse von 49

Zu 0.94 g (1.76 mmol) 49 wurden an einer Gasbürette bei $-78^{\circ}C$ 6 ml einer 1.7 m Phenol-THF-Lösung (10.2 mmol) zugetropft. Man erwärmte auf RT, zog nach 20 h die gasförmigen Anteile ab und kondensierte die flüssige Phase um. In der Gasphase ließ sich die Ethengruppe in Form von Ethen und Ethan in einer Gesamtausbeute von 43 % wiederfinden. Die gaschromatographische Analyse ergab 86 % Benzol.

E 20. $Cp_2Mn_2[\phi_2P(CH_2)_2P\phi_2]_3$ (52)

1.48 g (11.55 mmol) Naphthalin wurden in 100 ml THF gelöst. Nach Abkühlung auf $-15^{\circ}C$ erfolgte die Zugabe von 0.45 g (11.5 mmol) K in Form kleiner Kugeln. Nach 1.5 h kühlte man auf $-65^{\circ}C$, sättigte nach Entfernen des Schutzgases mit Ethen und fügte 2.13 g (11.51 mmol) Cp_2Mn in fester Form hinzu. Nach 16 h wurde bei $-78^{\circ}C$ vom KCp abfiltriert und dieses mehrmals mit kaltem THF gewaschen. Zum roten Filtrat wurden bei $-78^{\circ}C$ 6.87 g (14.73 mmol) 1.2-Bis(diphenylphosphino)-ethan $\phi_2P(CH_2)_2P\phi_2$ in fester Form zugegeben. Man erwärmte auf RT, engte zur Trockne ein und entfernte das Naphthalin durch Sublimation bei RT am HV. Der Rückstand wurde in Et_2O aufgenommen und durch Filtration von nicht umgesetztem Diphosphan befreit. Das Filtrat engte man so lange ein, bis kristalliner Niederschlag zu beobachten war. Dieser wurde in der Siedehitze in Lösung gebracht. Kristallisation erfolgte bei $-30^{\circ}C$. Die Kristalle wurden abfiltriert und aus THF/Hexan nochmals umkristallisiert. Nach mehreren Tagen bei einer Temperatur von $0^{\circ}C$ kristallisierte die Verbindung in Form roter Plättchen. Diese wurden bei

0°C von der Mutterlauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: ca. 0.6 g (7 % d.Th.)

52 $(C_5H_5)_2Mn_2[P(CH_2)_2P(CH_2)_2]_3$: $C_{88}H_{82}P_6Mn_2$ (MG = 1435.35)

Ber. Mn 7.65 %; P 12.95 %

Gef. Mn 7.91 %; P 11.95 %

E 21. $KMn(C_8H_{16})(C_5H_5N)_3$ (54)

18.25 g (142.38 mmol) Naphthalin wurden in 400 ml THF gelöst. Nach Abkühlung auf -15°C erfolgte die Zugabe von 5.63 g (143.98 mmol) K in Form kleiner Kugeln.

Nach 1.5 h kühlte man auf -65°C und sättigte nach Entfernen des Schutzgases mit Ethen. Anschließend wurden 8.87 g (47.91 mmol) Cp_2Mn in fester Form zugefügt.

Danach beobachtete man innerhalb von 16 h die Aufnahme von 3 Äquivalenten Ethen unter Ausbildung von KCp und Rotfärbung der Reaktionslösung. Für jeweils 4 h

wurde die Reaktionstemperatur zweimal um je 15°C erhöht und danach für weitere 16 h bei -78°C belassen. Bei -78°C filtrierte man vom KCp ab und wusch diese

mehrmals mit kaltem THF. Zu dem dunkelgrünen Filtrat wurden im Überschuß bei -78°C 15 ml (185.46 mmol) Pyridin hinzugefügt und auf RT erwärmt. Anschließend

entfernte man sowohl das Lösungsmittel als auch überschüssiges Pyridin durch Kondensation und das Naphthalin durch Sublimation bei RT am HV. Der Rückstand

wurde mit 400 ml Et_2O digeriert und die orangefarbene Lösung durch Filtration von Unlöslichem befreit. Das Filtrat engte man so lange ein, bis kristalliner

Niederschlag zu beobachten war. Dieser wurde bei 30°C wieder in Lösung gebracht.

Kristallisation fasriger, orangefarbener Kristalle erfolgte durch Abkühlung auf -30°C. Die Kristalle wurden bei -30°C von der Mutterlauge befreit, zweimal mit

Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 14.45 g (68 % d.Th.)

54 $\text{KMn}(\text{C}_8\text{H}_{16})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3 \cdot \text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{KN}_3\text{Mn}$ (MG = 443.56)

Ber. C 62.28 %; H 7.04 %; N 9.47 %; K 8.82 %; Mn 12.39 %

Gef. C 61.83 %; H 6.86 %; N 9.08 %; K 8.54 %; Mn 12.05 %

Leitfähigkeitsmessung in THF bei 25°C: $= 3.87 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$

(Konzentration: 0.19 mol l^{-1})

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1588, 1481, 1440, 1300, 1210, 1170, 1145, 1065, 1030, 995, 750, 700, 610

E 21.1. Protolyse von 54

An einer Gasbürette wurden zu 1.30 g (2.93 mmol) 54 in ca. 20 ml THF 20 ml Ethanol zugetropft. Die gasförmigen Bestandteile wurde abgezogen und die flüssige Phase unkondensiert. Die Analysen ergaben 5.13 mmol C_4 -Kohlenwasserstoffe (1-Buten, Butan) in einer Ausbeute von 88 %.

E 21.2. Reaktion von 54 mit Brom

Eine Lösung von 1.12 g (2.53 mmol) 54 in 40 ml THF wurde bei -78°C mit 0.95 ml (18.55 mmol) Brom versetzt. Man erwärmte auf RT und rührte 14 h. Danach wurde die flüssige Phase am HV abkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Man fand 1.66 mmol Dibrombutan (33 %).

E 21.3. Reaktion von 54 mit CO

1.53 g (3.45 mmol) 54 wurden in 50 ml THF gelöst und bei RT an einer Gasbürette mit CO gerührt. Nach 16 h wurden die flüchtigen Bestandteile abgezogen und die

flüssige Phase unkondensiert. Die Analysen ergaben eine Aufnahme von 3 Äquivalenten CO und die Abspaltung von 3 Äquivalenten Pyridin (gef. 8.03 mmol; 78 %).

E 22. $(C_4H_7)Mn(C_4H_8)(C_5H_5N)$ (56)

Die Durchführung der reduktiven Cp-Ablösung ist der in E 21. beschriebenen analog.

Ansatz: Naphthalin 8.93 g (69.67 mmol)

K 2.72 g (69.56 mmol)

Cp_2Mn 4.29 g (23.17 mmol)

Das dunkelgrüne Filtrat wurde bei $-78^{\circ}C$ mit 2.1 ml (25.62 mmol) Methallylchlorid versetzt. Man erhöhte die Temperatur auf $-30^{\circ}C$ und fügte 5 ml (61.82 mmol) Pyridin hinzu. Nach Erwärmung auf RT zog man das Lösungsmittel vollständig ab und entfernte das Naphthalin durch Sublimation bei RT am HV. Der Rückstand wurde in Et_2O aufgenommen, von Unlöslichem befreit und das Filtrat so weit eingeeengt, bis Niederschlagsbildung zu beobachten war. Der Niederschlag wurde bei RT wieder in Lösung gebracht. Kristallisation dunkelroter Kristalle erfolgte bei $-30^{\circ}C$. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit Hexan gewaschen und bei $0^{\circ}C$ am öV getrocknet.

Ausbeute: 1.36 g (24 % d.Th.)

56 $(C_4H_7)Mn(C_4H_8)(C_5H_5N)$: $C_{13}H_{20}NMn$ (MG = 245.25)

Ber. C 63.67 %; H 8.22 %; N 5.71 %; Mn 22.40 %

Gef. C 63.85 %; H 7.94 %; N 5.62 %; Mn 22.44 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol; gefunden: 235

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1598, 1482, 1440, 1295, 1220, 1210, 1160, 1150, 1110, 1068, 1035, 1005, 750,
700, 620, 480

E 22.1. Protolyse von 56

Zu einer Lösung von 0.57 g (2.32 mmol) 56 in ca. 20 ml THF wurden an einer Gasburette 1.24 g (10.15 mmol) Benzoesäure in fester Form hinzugefügt. Nach 6 h wurden die gasförmigen Bestandteile abgezogen und die flüssige Phase unkondensiert. Man fand 1.08 mmol (46 %) Butan und 0.105 mmol (5 %) iso-Buten. Des weiteren wurden 0.31 mmol n-C₈-Kohlenwasserstoffe (13 %) und 1.76 mmol (76 %) Pyridin nachgewiesen.

E 22.2. Reaktion von 56 mit Brom

Zu einer Lösung von 0.37 g (1.51 mmol) 56 in ca. 10 ml THF wurden bei -78°C 0.23 ml (4.49 mmol) Brom zugegeben. Man erwärmte auf RT und kondensierte nach 20 h die flüssige Phase ab. Die gaschromatographische Analyse ergab 0.46 mmol (31 %) Dibrombutan.

E 23. $[(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Mn}\text{C}_6\text{H}_{12}]_2$ (57) und $[(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Mn}\text{C}_6\text{H}_{10}]_2$ (58)

Die Durchführung der reduktiven Cp-Ablösung ist der in E 21. beschriebenen analog.

Ansatz: Naphthalin 14.45 g (112.73 mmol)

K 4.21 g (107.67 mmol)

Cp₂Mn 6.59 g (35.62 mmol)

Zum dunkelgrünen Filtrat wurde bei -78°C eine auf -35°C abgekühlte Lösung von 9.04 g (35.62 mmol) Jod in 150 ml THF innerhalb von 8 h zugetropft. Danach wurde

die Reaktionstemperatur für 12 h auf -35°C erhöht. Nach Wiederabkühlung auf -78°C gab man 5.06 g (35.6 mmol) Me_5CpLi in fester Form hinzu und erwärmte langsam auf RT. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig abkondensiert und Naphthalin durch Sublimation am HV entfernt. Der leicht schmierige Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und von Unlöslichem abfiltriert. Das Filtrat engte man so lange ein, bis Niederschlagsbildung stattfand. Der Niederschlag wurde bei 30°C wieder in Lösung gebracht. Kristallisation erfolgte bei -30°C . Die Kristalle wurden bei -30°C von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Hexan gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet. Die Mutterlauge wurde vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Öl am HV bei 120°C über eine Kurzwegdestillationsapparatur destilliert.

Ausbeuten: 57 3.55 g (36 % d.Th.)

58 2.92 g (30 % d.Th.)

57 $[(\text{Me}_5\text{CpMn})\text{C}_6\text{H}_{12}]_2$: $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{Mn}_2$ (MG = 548.66)

Ber. C 70.05 %; H 9.92 %; Mn 20.03 %

Gef. C 70.23 %; H 9.88 %; Mn 20.22 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol; gefunden: 528

Die molare Suszeptibilität bei -30°C beträgt $6950 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, die diamagnetische Korrektur $7170 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1480, 1440, 1374, 1059, 1030, 610, 530 für Me_5Cp

sowie 1314, 1298, 1221, 1168, 484

58 $[(\text{Me}_5\text{Cp})\text{MnC}_6\text{H}_{10}]_2$: $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{Mn}_2$ (MG = 544.63)

Ber. C 70.57 %; H 9.25 %; Mn 20.17 %

Gef. C 71.08 %; H 9.88 %; Mn 19.09 %

Molmassenbestimmung: Kryoskopisch in Benzol; gefunden: 541

Die molare Suszeptibilität beträgt bei 21°C $11400 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, die diamagnetische Korrektur $11766 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

IR (KBr) alle Werte in cm^{-1} u.a.:

1482, 1440, 1375, 1055, 1020, 610, 550 für Me_5Cp

sowie 3070, 1660, 1633, 1314, 1300, 1224, 1169, 1108, 483

E 23.1. Protolyse von 57

0.95 g (1.73 mmol) 57 wurden mit ca. 30 ml Mesitylen versetzt. An einer Gasbürette fügte man 2.93 g (23.99 mmol) Benzoesäure in fester Form zu und erwärmte auf 140°C. Nach einer Reaktionszeit von 40 h wurden die gasförmigen Bestandteile abgezogen und die flüssige Phase umkondensiert. Die Analysen ergaben 2.47 mmol (48 %) n-Butan.

E 23.2. Reaktion von 57 mit Brom

Zu einer Lösung von 1.06 g (1.93 mmol) 57 in ca. 30 ml THF wurden bei -78°C 0.6 ml (11.71 mmol) Brom zugefügt. Man erwärmte auf RT und rührte 14 h. Danach wurde die flüssige Phase abkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Man fand 3.27 mmol (56 %) Dibrombutan.

E 23.3. Protolyse von 58

Zu einer Lösung von 2.08 g (3.84 mmol) 58 in ca. 35 ml Et_2O wurden bei -78°C 1.2 ml (8.56 mmol) 54 %-ige $\text{HBF}_4\text{-Et}_2\text{O}$ -Lösung zugegeben. Man erwärmte auf RT. Nach 16 h wurden die gasförmigen Bestandteile abgezogen und die flüssige Phase umkon-

densiert. Die Analysen ergaben 3.63 mmol (47 %) C₄-Kohlenwasserstoffe (1-Buten, Butan) sowie höhere Kohlenwasserstoffe (C₈-C₁₀, C₁₂).

E 23.4. Reaktion von 58 mit Brom

Zu einer Lösung von 1.68 g (3.08 mmol) 58 in Hexan wurde bei -78°C 1 ml (19.52 mmol) Brom zugefügt. Man erwärmte auf RT und rührte 14 h. Danach wurde die flüssige Phase abkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Man fand 0.54 mmol (17 %) Dibrombutan.

E 24. [(Me₅Cp)MnC₆H₁₀]₂ (58)

Die Durchführung der reduktiven Cp-Ablösung ist der in E 21. beschriebenen analog.

Ansatz: Naphthalin 11.42 g (89.09 mmol)

K 3.41 g (87.21 mmol)

Cp₂Mn 5.34 g (28.84 mmol)

Zum dunkelgrünen Filtrat wurde bei -78°C eine auf -35°C abgekühlte Lösung von 7.33 g (28.89 mmol) Jod in 150 ml THF innerhalb von 8 h zugetropft. Danach fügte man bei -78°C 4.16 g (29.26 mmol) Me₅CpLi in fester Form zu, erwärmte auf RT, zog nach 12 h das Lösungsmittel vollständig ab und entfernte das Naphthalin durch Sublimation bei RT am HV. Den öligen Rückstand nahm man in Hexan auf und filtrierte von wenig Unlöslichem ab. Das Filtrat wurde vom Hexan befreit und das verbliebene Öl am HV bei 120°C destilliert.

Ausbeute: 5.12 g (65 % d.Th.)

E 25. $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{C}_8\text{H}_{12})$ (68)

0.98 g (1.84 mmol) 37 wurden mit 80 ml Et_2O versetzt und nach Abkühlung auf 0°C 34 g (0.629 mol) Butadien zugefügt. Nach 3 Tagen hatte sich 37 vollständig umgesetzt. Die entstandene rotbraune feinkristalline Substanz wurde bei 0°C abfiltriert, mehrmals mit kaltem Et_2O gewaschen und bei 0°C am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 0.6 g (44 % d.Th.)

68 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_{12})$: $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NMn}$ (MG = 374.43)

Ber. Mn 14.67 %; N 3.74 %

Gef. Mn 14.62 %; N 3.85 %

E 25.1. Protolyse von 68

Eine Lösung von 0.53 g (1.42 mmol) 68 in 15 ml THF wurde bei RT mit 0.7 g (7.44 mmol) Phenol versetzt. Man erwärmte auf 40°C . Nach 24 h wurde die flüssige Phase abkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Man fand 1.07 mmol Benzol (75 %), 0.7 mmol 1.7-Octadien (49 %) und 0.28 mmol 2.6-Octadien (19 %).

E 26. Zur katalytischen Trimerisierung von Butadien

E 26.1. Katalyse durch Einsatz des Filtrates aus der Reaktion von 9 mit Kaliumnaphthalenid

Ansatz: Molarität des Filtrates: 0.0136 m

60 ml (59.3 g) Filtrat 0.816 mmol

153.77 g Butadien 2848.00 mmol

Bei -78°C wurde zum Filtrat Butadien gegeben und die Reaktionsmischung in einen Autoklaven gesaugt. Man erwärmte für 17 h auf 106°C . Nach Abkühlung auf RT

wurde nicht umgesetztes Butadien abgelassen und der Autoklaveneinhalt am HV bis 200°C umkondensiert.

Masse Kondensat: 190,68 g

Masse Rückstand: 20,76 g

Nach gaschromatographischer Analyse setzte sich das Kondensat wie folgt zusammen:

THF: 61,78 g; 32,4 %

Butadien: 13,86 g; 7,27 %

VCH: 3,74 g (34,6 mmol) 1,96 %

COD-1.5: 2,90 g (26,84 mmol) 1,52 %

ttt-CDT: 105,26 g (649,72 mmol) 55,2 %

ett-CDT: 0,23 g (1,41 mmol) 0,12 %

TON (ttt-CDT): 798

TON (ett-CDT): 2

Ausbeute an ttt-CDT bezogen auf eingesetztes Butadien: 68 %

E 26.2. Katalyse durch Einsatz von in situ $(C_6H_4CH_2NMe_2)_2Mn$ (8) in Gegenwart von ϕ_3P

Ansatz: $(C_6H_4CH_2NMe_2)_2Mn$ (8) (in situ): 0,6 mmol

ϕ_3P : 209,7 mg (0,8 mmol)

Butadien: 117,0 g (2250 mmol)

THF: 35,2 g

75,51 mg (0,6 mmol) wasserfreies $MnCl_2$ wurden mit 40 ml THF versetzt. Hierzu gab man 169,4 mg (1,2 mmol) o- $LiC_6H_4CH_2NMe_2$ in fester Form. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf -30°C abgekühlt, Butadien zugegeben und die Reaktionsmischung in einen Autoklaven gefüllt. Man erwärmte für 5 h auf 100°C. Nach Abkühlung auf

RT wurde nicht umgesetztes Butadien abgeblasen und der Autoklaveninhalt am HV bis 200°C umkondensiert.

Masse Kondensat: 118.0 g

Masse Rückstand: 12.3 g

Nach gaschromatographischer Analyse setzte sich das Kondensat wie folgt zusammen:

THF: 33.05 g; 28 %

Butadien: 6.03 g; 5.11 %

VCH: 1.07 g (9.9 mmol) 0.91 %

DVCB: 82.6 mg (0.76 mmol) 0.07 %

COD-1.5: 0.33 g (3.06 mmol) 0.28 %

ttt-CDT: 75.76 g (467.63 mmol) 64.2 %

TON (ttt-CDT): 779

Ausbeute an ttt-CDT bezogen auf eingesetztes Butadien: 62.4 %

E 26.3. Katalyse durch Einsatz von 8 in Gegenwart von ϕ_3P

Ansatz: 8: 0.311 g (0.96 mmol)

ϕ_3P : 0.3488 g (1.33 mmol)

Butadien: 167.88 g (3108.8 mmol)

THF: 53.2 g

Zu einer Lösung von 8 in THF gab man ϕ_3P . Nach Abkühlung auf -30°C wurde Butadien zugefügt und die Reaktionsmischung in einen Autoklaven gesaugt. Man erwärmte für 2 h auf 110°C. Nach Abkühlung auf RT wurde der Autoklaveninhalt am HV bis 200°C umkondensiert.

Masse Kondensat: 200.1 g

Masse Rückstand: 19.5 g

Nach gaschromatographischer Analyse setzte sich das Kondensat wie folgt zusammen:

THF: 62.8 g; 26.4 %

VCH: 1.44 g (13.34 mmol) 0.72 %

COD-1.5: 0.90 g (8.34 mmol) 0.45 %

ttt-CDT: 140.67 g (868.34 mmol) 70.3 %

ctt-CDT: 0.28 g (1.73 mmol) 0.14 %

TON (ttt-CDT): 904

TON (ctt-CDT): 2

Ausbeute an ttt-CDT bezogen auf eingesetztes Butadien: 83.8 %

E 26.4. Katalyse durch Einsatz von 37

Ansatz: 37: 0.216 g (0.41 mmol)

Butadien: 210.75 g (3903 mmol)

THF: 34.8 g

Zu einer Lösung von 37 in THF wurde nach Abkühlung auf -30°C Butadien zugefügt. Man saugte die Reaktionsmischung in einen Autoklaven und erwärmte für 2 h auf 100°C . Nach Abkühlung auf RT wurde nicht umgesetztes Butadien abgeblasen und der Autoklaveninhalt am HV bis 200°C umkondensiert.

Masse Kondensat: 207.55 g

Masse Rückstand: 28.83 g

Nach gaschromatographischer Analyse setzte sich das Kondensat wie folgt zusammen:

THF: 34.25 g; 16.5 %

Butadien: 19.84 g; 9.56 %

VCH: 1.87 g (17.3 mmol) 0.9 %

COD-1.5: 1.47 g (13.64 mmol) 0.71 %

ttt-CDT: 144.87 g (894.26 mmol) 69.8 %

ctt-CDT: 0.353 g (2.18 mmol) 0.17 %

TON (ttt-CDT): 1091

TON (ctt-CDT): 3

Ausbeute an ttt-CDT bezogen auf eingesetztes Butadien 68.7 %

E 26.5. Katalyse durch Einsatz von 37 in Gegenwart von ϕ_3P

Ansatz: 37: 0.17 g (0.32 mmol)

ϕ_3P : 0.215 g (0.82 mmol)

Butadien: 191.0 g (3537 mmol)

THF: 40.3 g

Zu einer Lösung von 37 in THF gab man ϕ_3P . Nach Abkühlung auf $-30^{\circ}C$ wurde Butadien zugefügt und die Reaktionsmischung in einen Autoklaven gesaugt. Man erwärmte für 2 h auf $100^{\circ}C$. Nach Abkühlung auf RT wurde der Autoklaveninhalt am HV bis $200^{\circ}C$ umkondensiert.

Masse Kondensat: 204.15 g

Masse Rückstand: 25.0 g

Nach gaschromatographischer Analyse setzte sich das Kondensat wie folgt zusammen:

THF: 40.06 g; 19.9 %

Butadien: 1.08 g; 0.53 %

VCH: 1.286 g (12.76 mmol) 0.63 %

COD-1.5: 0.84 g (7.75 mmol) 0.41 %

ttt-CDT: 157.20 g (970.34 mmol) 77.0 %

ctt-CDT: 0.286 g (1.76 mmol) 0.14 %

TON (ttt-CDT): 1516

TON (ctt-CDT): 3

Ausbeute an ttt-CDT bezogen auf eingesetztes Butadien: 82 %

E 26.6. Katalyse durch Einsatz von 47

Ansatz: 47: 0.099 g (0.304 mmol)

Butadien: 141.47 g (2620 mmol)

THF: 36.9 g

Zu einer Lösung von 47 in THF wurde nach Abkühlung auf -30°C Butadien zugefügt.

Man saugte die Reaktionsmischung in einen Autoklaven und erwärmte für 4 h auf 110°C . Nach Abkühlung auf RT wurde nicht umgesetztes Butadien abgeblasen und der Autoklaveninhalt am HV bis 200°C unkondensiert.

Masse Kondensat: 40.76 g

Masse Rückstand: 3.0 g

Nach gaschromatographischer Analyse setzte sich das Kondensat wie folgt zusammen:

THF: 29.31 g; 71.9 %

Butadien: 5.5 g; 13.5 %

DVCB: 36.7 mg (0.34 mmol) 0.09 %

VCH: 24.5 mg (0.23 mmol) 0.06 %

COD-1.5: 57.1 mg (0.53 mmol) 0.14 %

ttt-CDT: 4.81 g (29.69 mmol) 11.8 %

TON (ttt-CDT): 98

Ausbeute an ttt-CDT bezogen auf eingesetztes Butadien: 3.4 %

F Literaturverzeichnis

- 1) G. Wilkinson, F.A. Cotton
Prog. Inorg. Chem. 1, 1 (1959)
- 2) E. Weis, W. Bänder
Z. Naturforsch. 33b, 1235 (1978)
- 3) A.F. Berndt, R.E. Marsh
Acta Cryst. 16, 118 (1963)
- 4) B. Granoff, R.A. Jacobson
Inorg. Chem. 7, 2328 (1968)
- 5) G. Wilkinson, F.A. Cotton, J.M. Birmingham
J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 95 (1956)
- 6) E.O. Fischer, H. Leipfinger
Z. Naturforsch. 10b, 353 (1955)
- 7) J. Voigtländer, E. Schimitschek
Z. Elektrochem. 61, 941 (1957)
- 8) M.E. Switzer, M.F. Rettig
J.C.S. Chem. Commun. 1972, 687
- 9) a. V. Wiskamp
Dissertation, Bochum 1981
b. K. Jonas, V. Wiskamp
Z. Naturforsch. 38b, 1113 (1983)
c. H.J. Klocke
Dissertation, Bochum 1984
d. H. Lehmkuhl, C. Naydowski, F. Danowski, M. Bellenbaum, R. Benn,
A. Rufinska, G. Schroth, R. Mynott
Chem. Ber. 117, 3231 (1984)
- 10) a. K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J.C. Sekutowski, Y.-H. Tsay
Angew. Chem. 88, 808 (1976)
b. K. Jonas, C. Krüger
Angew. Chem. 92, 513 (1980)
c. K. Jonas
Pure and Appl. Chem. 56, 63 (1984)
d. D. Habermann
Dissertation, Bochum 1980
e. K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann
Angew. Chem. 95, 729 (1983)
- 11) a. P.J. Davidson, M.F. Lappert, R. Pearce
Chem. Rev. 76, 219 (1976)
b. R.R. Schrock, G.W. Parshall
Chem. Rev. 76, 243 (1976)
c. G. Wilkinson
Angew. Chem. 86, 664 (1974)
- 12) R.A. Andersen, E. Carmona-Guzman, J.F. Gibson, G. Wilkinson
J.C.S. Dalton Trans. 1976, 2204

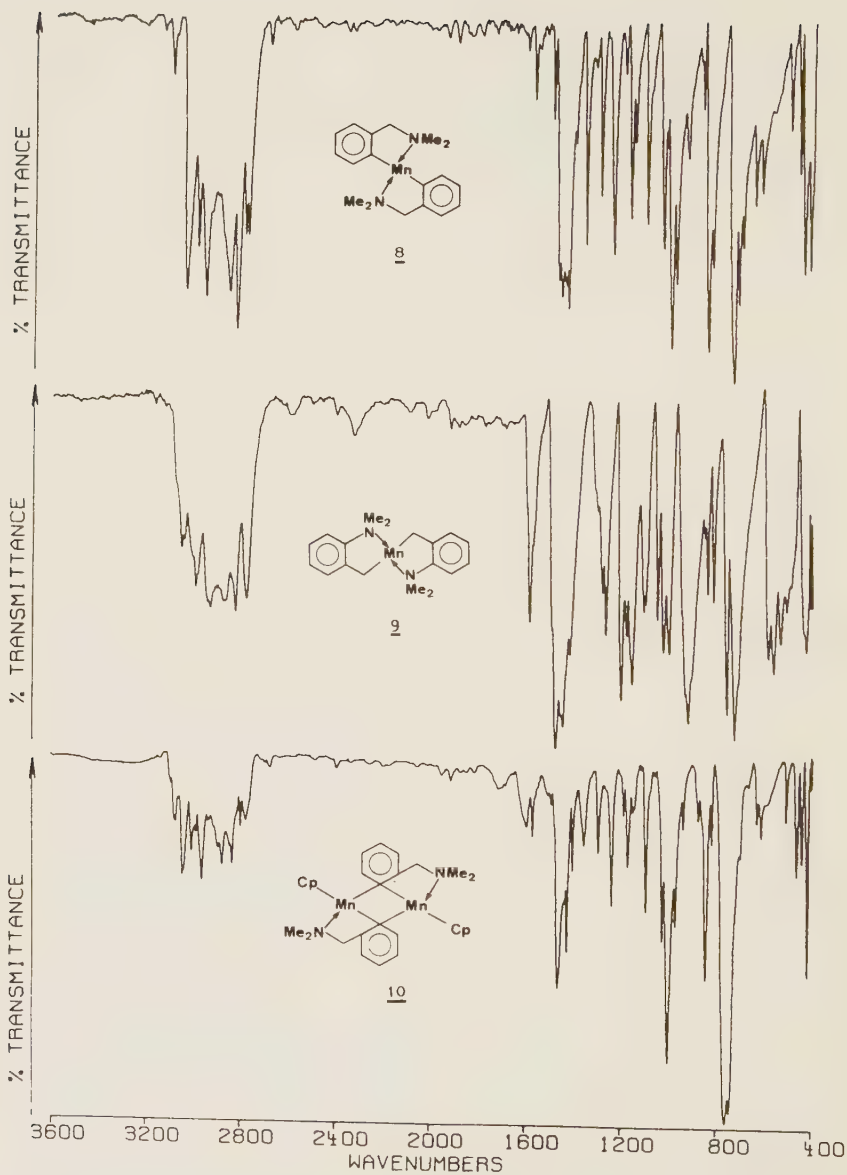
- 13) a. C.G. Howard, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M.B. Hursthouse
J.C.S. Dalton Trans. 1983, 2025
b. C.G. Howard, G.S. Girolani, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett,
M.B. Hursthouse
J.C.S. Dalton Trans. 1983, 2631
- 14) L.E. Manzer, L.J. Guggenberger
J. Organometal. Chem. 139, C 34 (1977)
- 15) F.N. Jones, C.R. Hauser
J. Org. Chem. 27, 4389 (1962)
- 16) L.E. Manzer
J. Am. Chem. Soc. 100, 8068 (1978)
- 17) S. Hünig
Chem. Ber. 85, 1056 (1952)
- 18) H.J. Klocke
Dissertation, Bochum 1984
- 19) A.M. Aguiar, J. Giacin, A. Mills
J. Org. Chem. 27, 647 (1962)
- 20) A. Tzschach, H. Nindel
J. Organometal. Chem. 24, 159 (1970)
- 21) H.-P. Abicht, K. Issleib
Z. anorg. allg. Chem. 447, 53 (1978)
- 22) H.-P. Abicht, K. Issleib
Z. anorg. allg. Chem. 422, 237 (1976)
- 23) G. Weißenberger
Monatsh. Chem. 33, 821 (1912)
- 24) H. Rudy, K.E. Cramer
Chem. Ber. 71, 1240 (1938)
- 25) "Organicum", 11. Auflage
VEB Verlag d. Wiss., Berlin 1972
- 26) S.G. Kuznetzov, A.S. Petrov, I.N. Somin
C.A. 70, 87666p (1969)
- 27) D.C. Bradley
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 15, 259 (1972)
- 28) F. Duclliez
Bull. Soc. Chim. France 13, 815 (1913)
- 29) F.H. Köhler, N. Hebenanz, U. Thewalt, B. Kanellakopulos, R. Klenze
Angew. Chem. 96, 697 (1984)
- 30) S.E. Diamond, F. Mares
J. Organometal. Chem. 142, C 55 (1977)

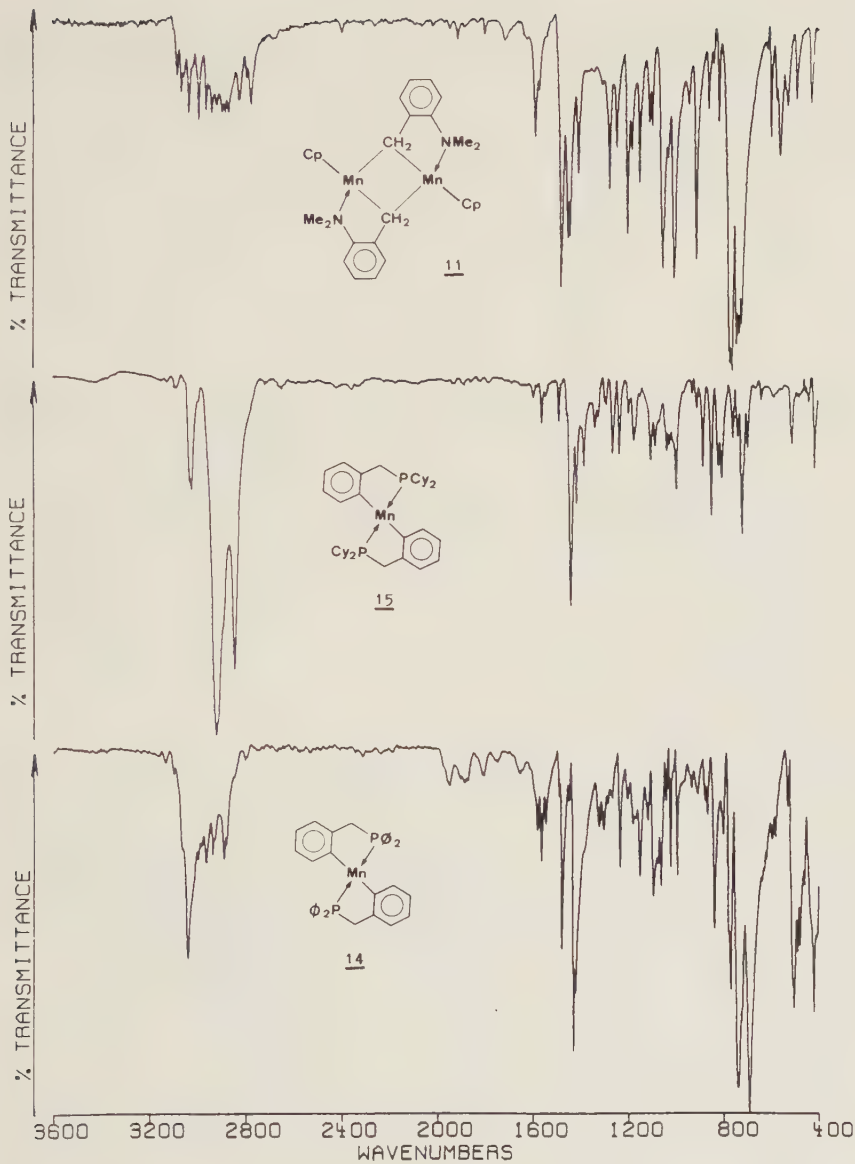
- 31) M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger, R.C. Srivastava
Metal And Metalloid Amides; Ellis Horwood, Chichester (1980)
- 32) H. Bürger, U. Wannagat
Monatsh. Chem. 95, 1099 (1964)
- 33) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini
J.C.S. Chem. Commun. 1983, 1128
- 34) C. Beermann, K. Clauss
Angew. Chem. 71, 627 (1959)
- 35) T.H. Coffield, J. Kozikowski, R.D. Closson
J. Org. Chem. 22, 598 (1957)
- 36) F. Calderazzo
Angew. Chem. 89, 305 (1977)
- 37) H.P. Kögler, E.O. Fischer
Z. Naturforsch. 15b, 676 (1960)
- 38) J.L. Robbins, N.M. Edelstein, S.R. Cooper, J.C. Smart
J. Am. Chem. Soc. 101, 3853 (1979)
- 39) B. Bogdanovic, B. Spliethoff
Chem.-Ing.-Tech. 55, 156 (1983)
- 40) J. Lewis, R.S. Nyholm, A.G. Osborne, S.S. Sandhu, M.H.B. Stiddard
Chem. Ind. (London) 1963, 1398
- 41) R.G. Hayter, L.F. Williams
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1977 (1983)
- 42) P. Binger, M.J. Doyle, C. Krüger, Y.-H. Tsay
Z. Naturforsch. 34b, 1289 (1979)
- 43) H. Berke
Chem. Ber. 113, 1370 (1980)
- 44) J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M.L. Ziegler
Angew. Chem. 95, 428 (1983)
- 45) W.A. Herrmann
Adv. Organometal. Chem. 20, 159 (1982)
- 46) W.A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard
J. Organometal. Chem. 140, 73 (1977)
- 47) a. W.A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack
J. Organometal. Chem. 97, 245 (1975)
b. M. Creswick, I. Bernal, W.A. Herrmann
J. Organometal. Chem. 172, C 39 (1979)
- 48) S.J. McLain, C.D. Wood, R.R. Schrock
J. Am. Chem. Soc. 101, 4558 (1979)
- 49) S.J. McLain, C.D. Wood, R.R. Schrock
J. Am. Chem. Soc. 99, 3519 (1977)

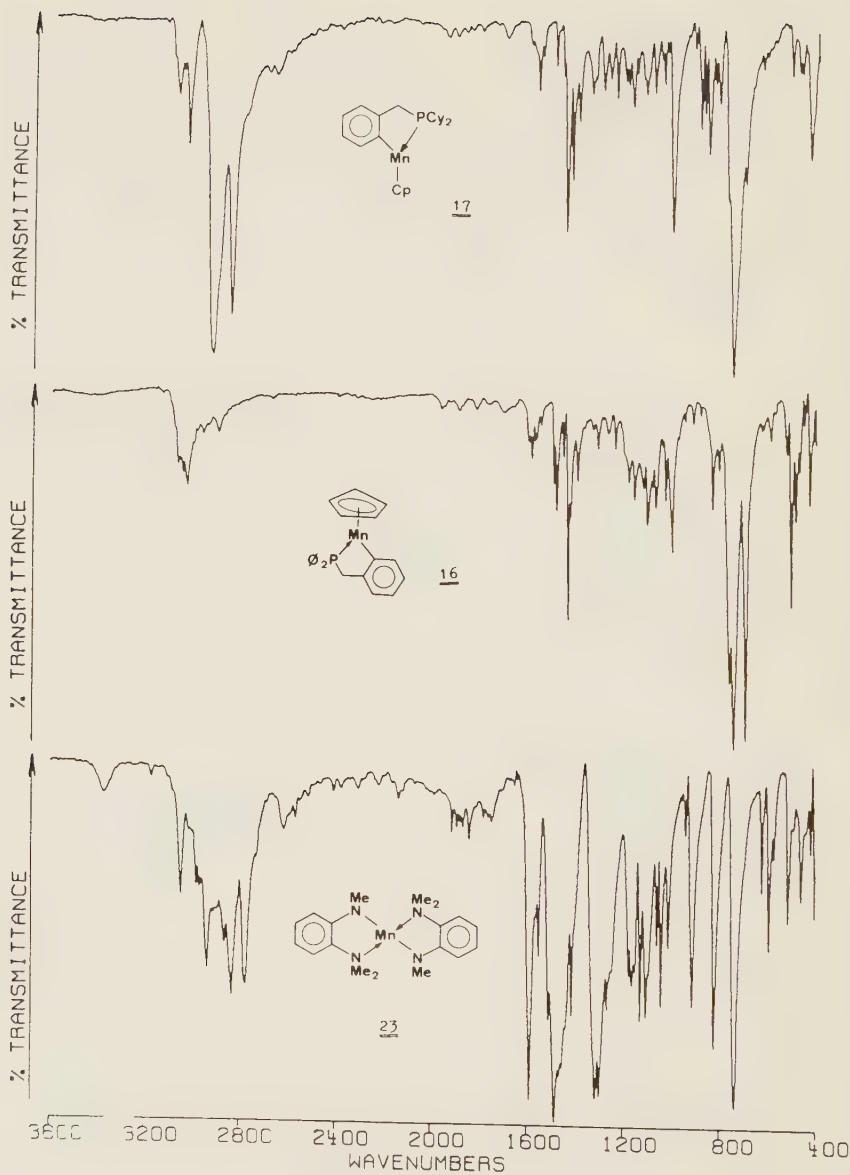
- 50) R.B.A. Pardy, G.W. Smith, M.E. Vickers
J. Organometal. Chem. 252, 341 (1983)
- 51) M.I. Bruce, A.G. Swincer
Adv. Organometal. Chem. 22, 59 (1983)
- 52) H. Berke
Z. Naturforsch. 35b, 86 (1980)
- 53) H.W.B. Reed
J. Chem. Soc. 1954, 1931
- 54) a. G. Wilke
Angew. Chem. 69, 397 (1957)
b. H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller, G. Wilke
Makromol. Chem. 69, 18 (1963)
c. G. Wilke
Angew. Chem. 75, 10 (1963)
- 55) a. P.W. Jolly, G. Wilke
The Organic Chemistry of Nickel, Vol. II, S. 133,
Academic Press, New York 1974
b. P. Rona
Intra-Science Chemistry Reports, Vol. 5, 105 (1971)
- 56) a. G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanovic
Angew. Chem. 73, 755 (1961)
b. P.W. Jolly in
G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel
Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8, S. 671,
Pergamon Press, Oxford 1982
- 57) a. A. Carbonaro
Chim. Ind. (Milano) 55, 244 (1973)
b. V.M. Akhmedov, M.T. Anthony, M.L.H. Green, D. Young
J.C.S. Dalton Trans. 1975, 1412
- 58) R. Benn, B. Büssemeier, S. Holle, P.W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatchenko
J. Organometal. Chem. 1985 (im Druck)
- 59) a. G. Wittig, E. Benz
Chem. Ber. 91, 879 (1958)
b. H.J.S. Winkler, H. Winkler
J. Am. Chem. Soc. 88, 968 (1966)
- 60) E. Weiss
Chem. Ber. 97, 3241 (1964)
- 61) J.E. Bercaw, R.S. Threlkel
J. Organometal. Chem. 136, 1 (1977)
- 62) G. Koepe
Diplomarbeit, Freiburg 1980
- 63) D. Henneberg, B. Weimann, E. Ziegler
Chromatographia 7, 483 (1974)

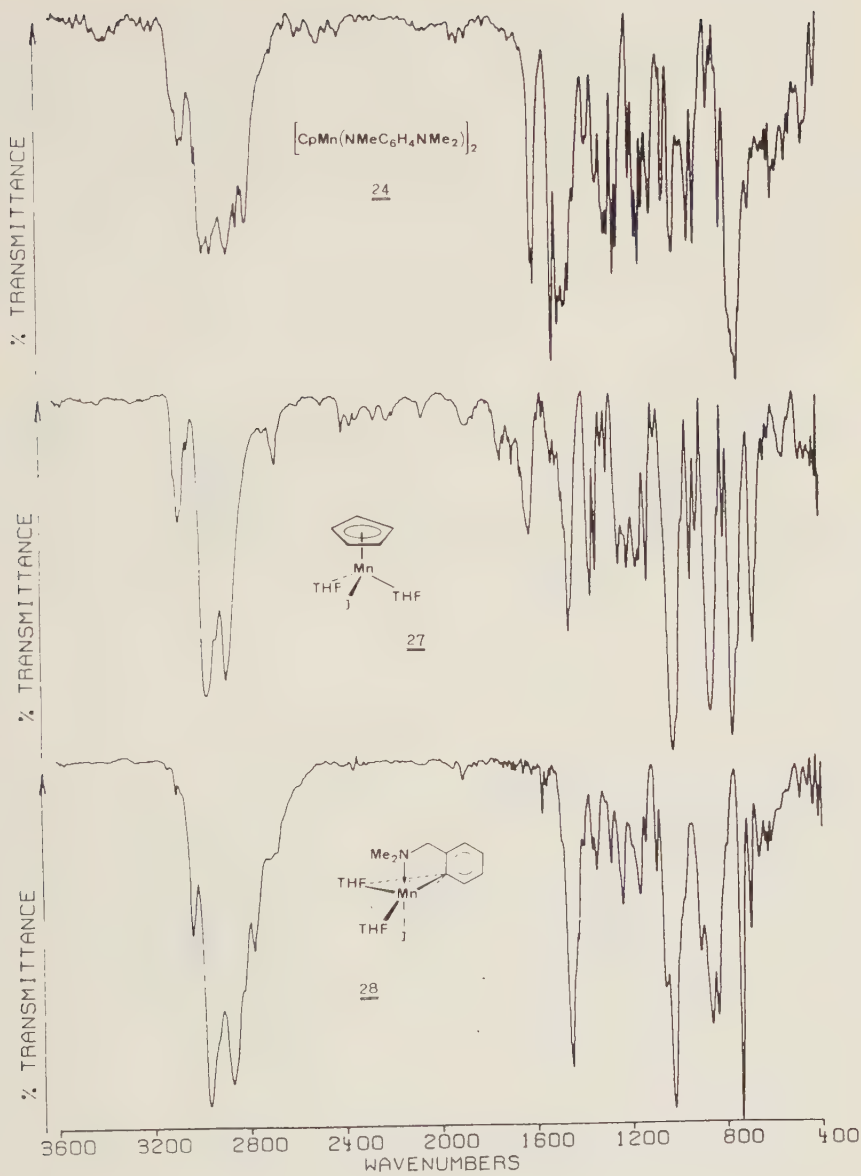
- 64) C. Krüger
Angew. Chem. 84, 127 (1972)
- 65) a. G. Schomburg, H. Husmann, F. Weeke
J. Chromat. 99, 63 (1974)
b. G. Schomburg, H. Husmann
Chromatographia 8, 517 (1975)
c. G. Schomburg, R. Dielmann, H. Husmann, F. Weeke
J. Chromat. 122, 55 (1976)
d. G. Schomburg, H. Husmann, F. Weeke
Chromatographia 10, 580 (1977)

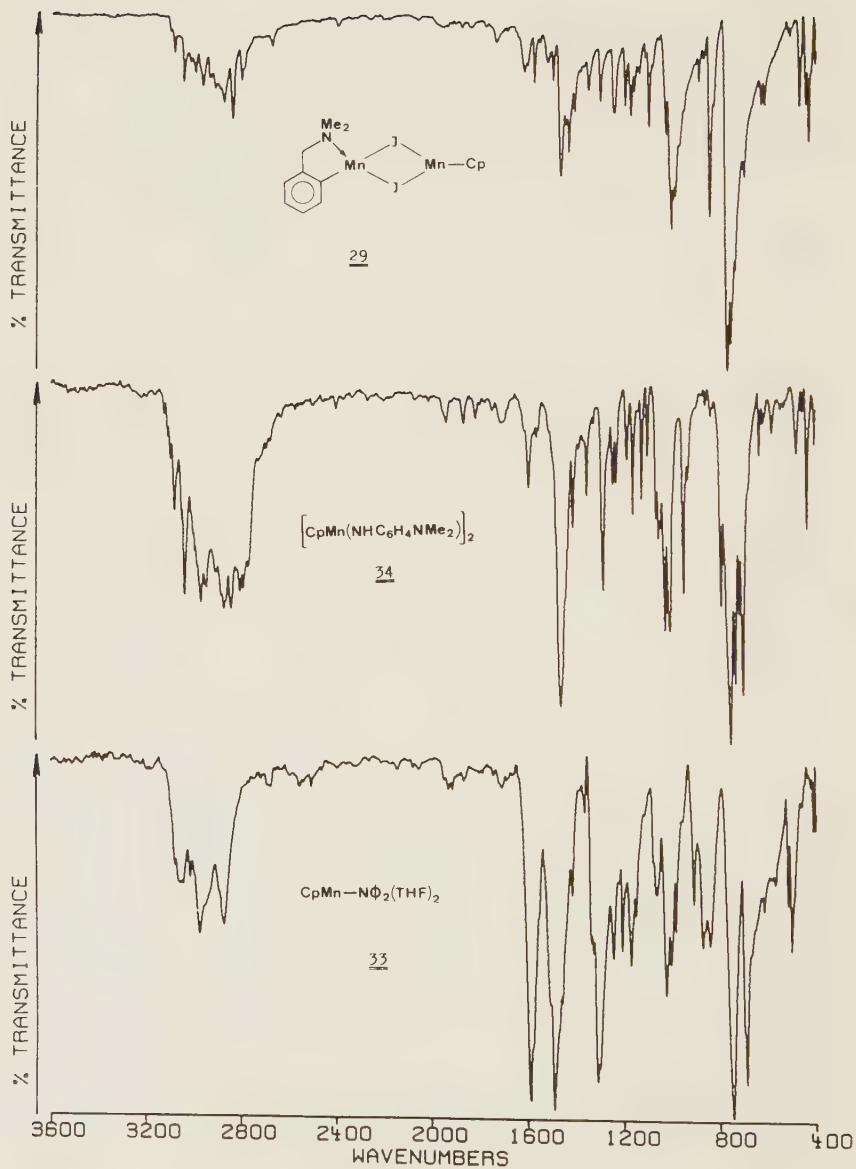
G Spektrenanhang

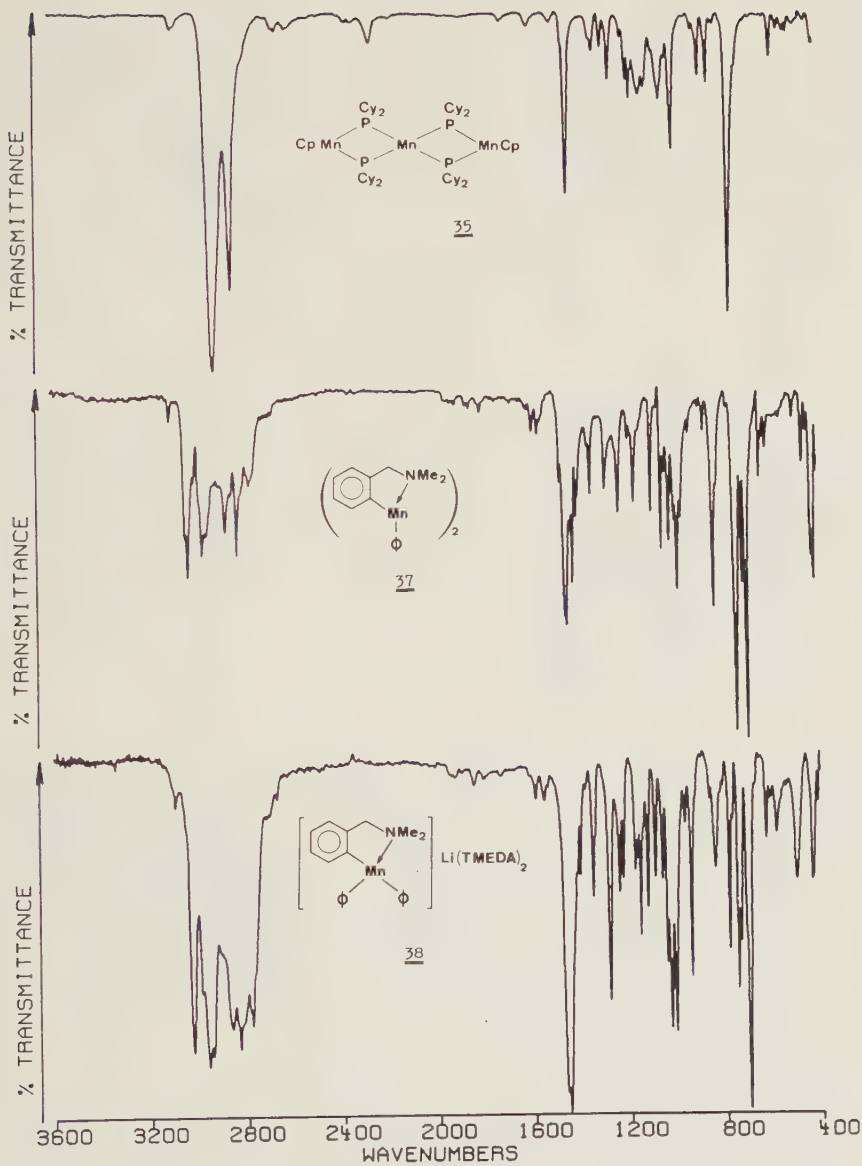


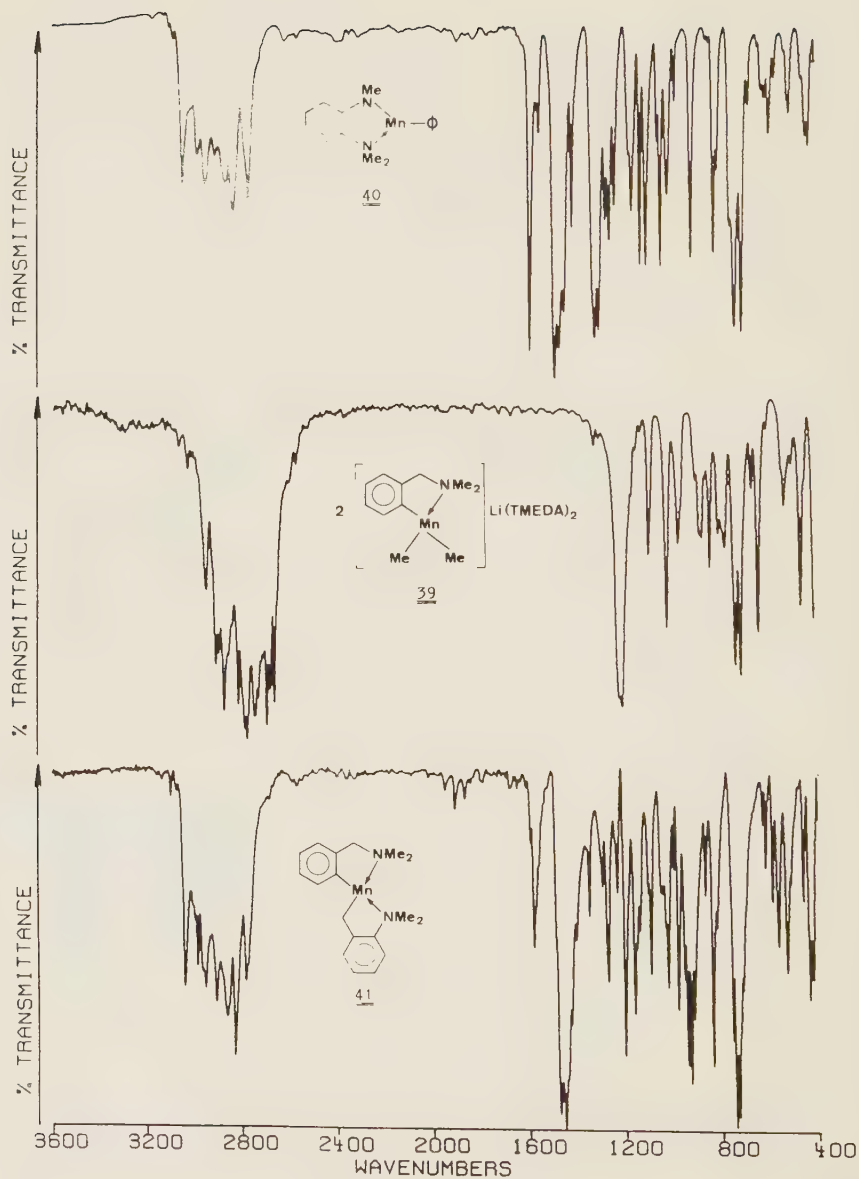


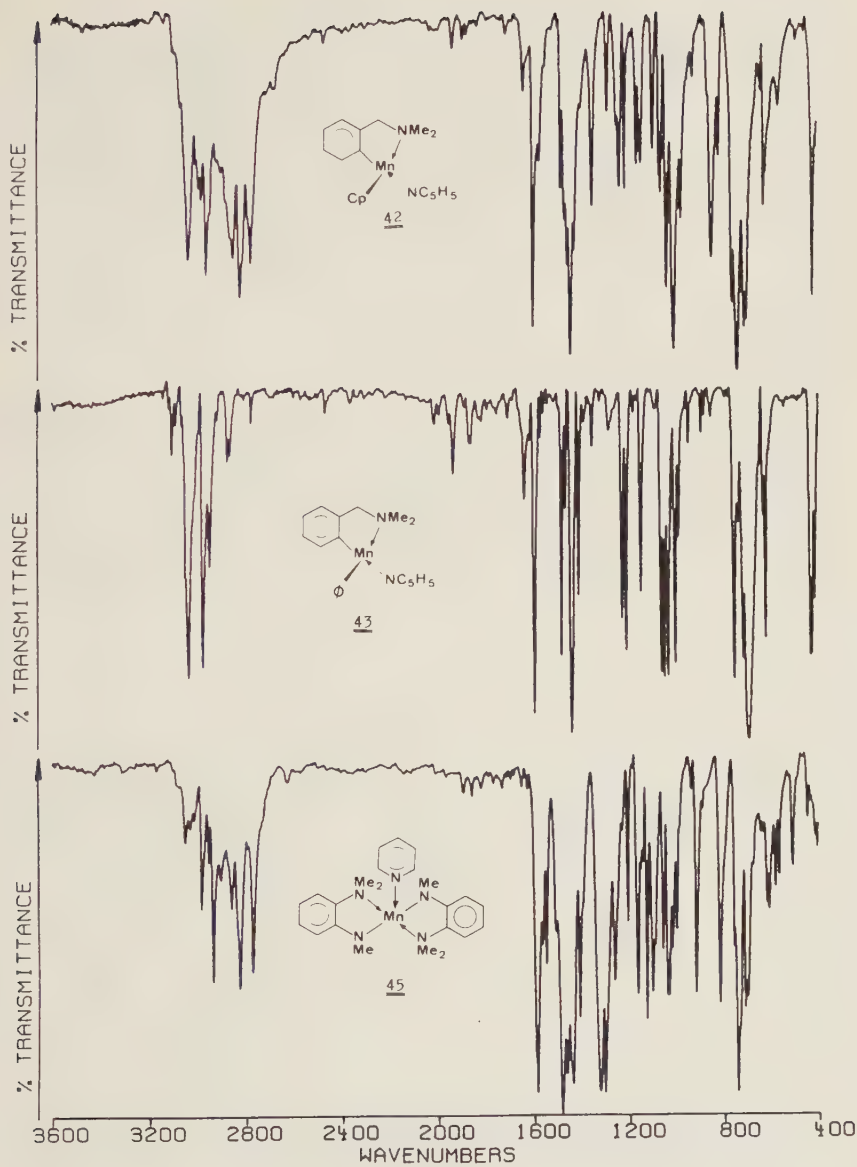


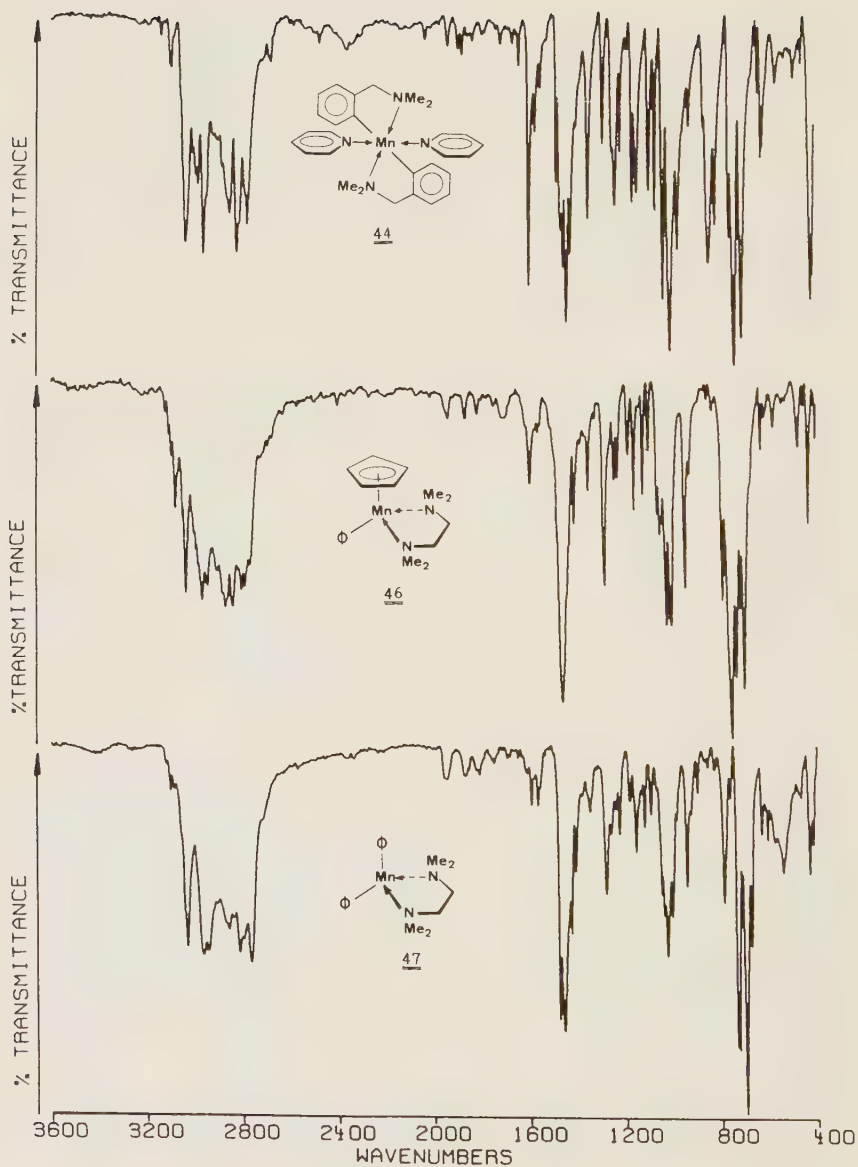


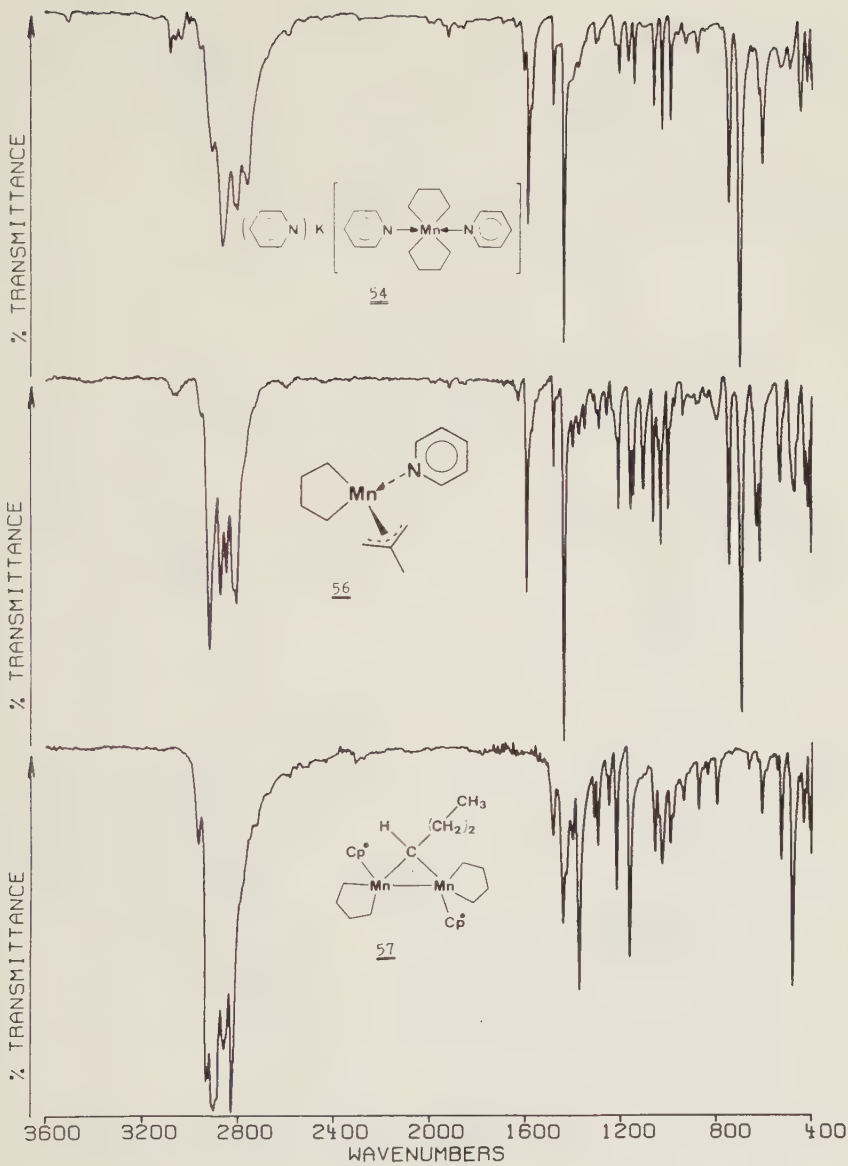


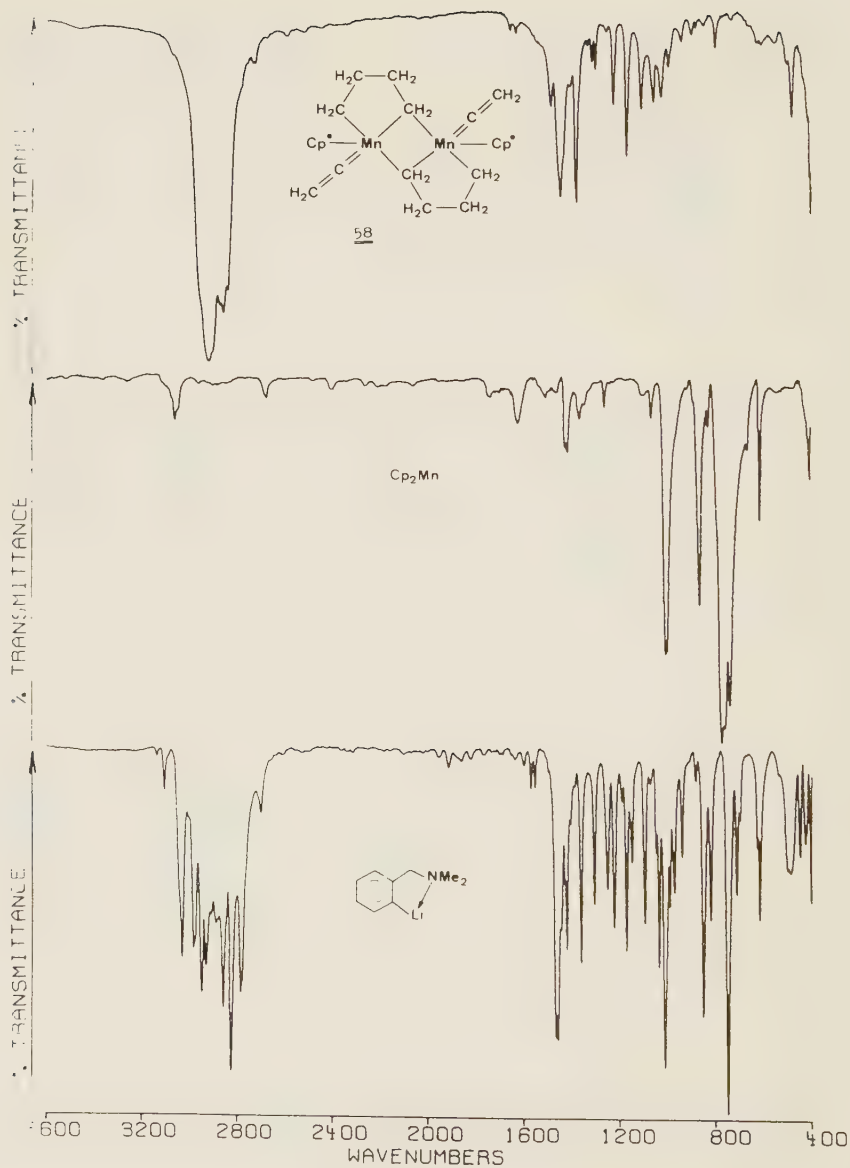


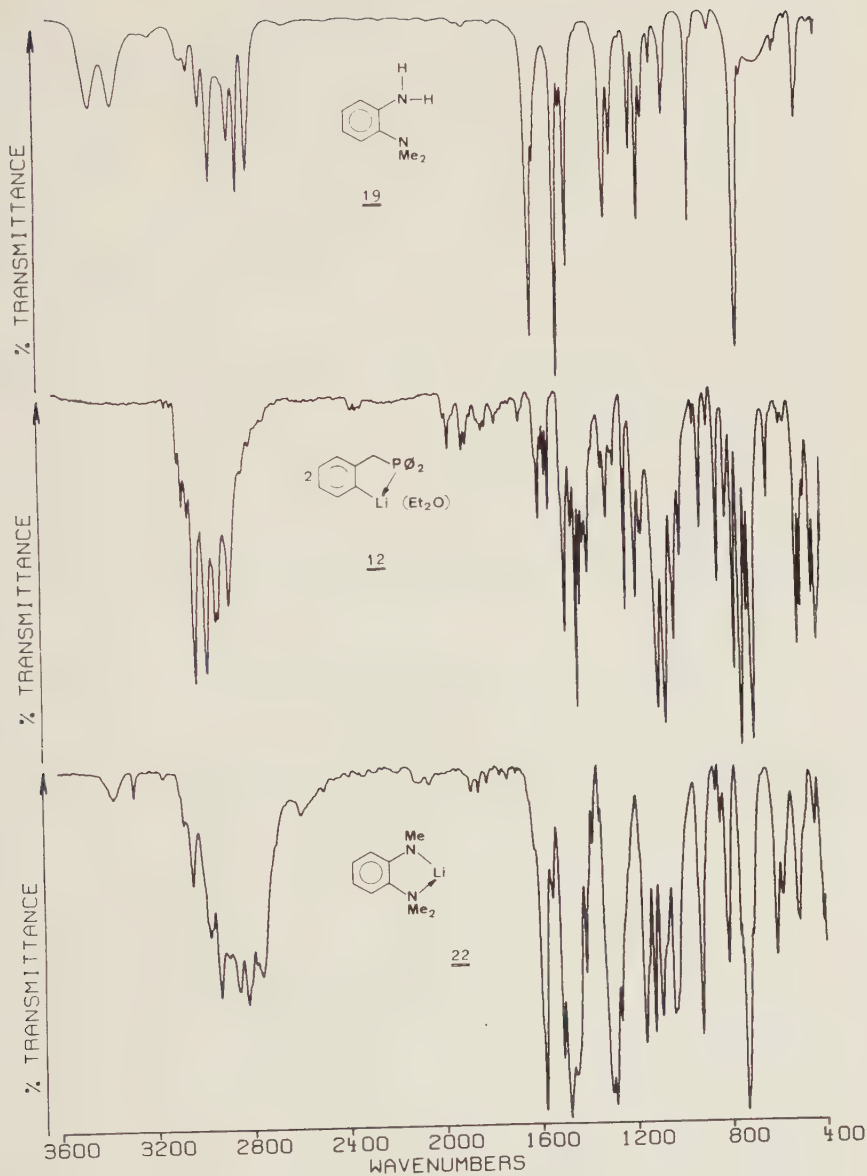












Lebenslauf

Name	Günter Burkart
Geburtstag	11. April 1953
Geburtsort	Karlsruhe
Familienstand	verheiratet seit 17.7.1981
Schulbildung	Mittlere Reife 1969; Hardt-Realschule, Karlsruhe Abitur 1972; Technisches Gymnasium, Karlsruhe
Wehrdienst	Juli 1972 bis September 1973
Studium	WS 73/74 bis WS 79/80 an der Technischen Universität Karlsruhe
Diplomarbeit	Juli 1980 bis Januar 1981 bei Prof. Dr. H. Volz
Dissertation	Beginn 15.10.1981 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr

